

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. М. Долинская, Н. В. Жолнерович,
В. И. Шатило

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по образованию
в области управления в качестве
учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности 1-26 02 02 «Менеджмент
(по направлениям)», направление специальности
1-26 02 02-04 «Менеджмент недвижимости»

Минск 2013

УДК 665.6+661.185.5+630*86(075.8)

ББК 35я75

Д64

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор *Л. П. Круль*);

заведующий лабораторией органического катализа
ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси»
доктор химических наук *Н. Г. Козлов*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Долинская, Р. М.

Д64

Основные технологии химической промышленности :
учеб.-метод. пособие для студентов по специальности 1-26 02 02
«Менеджмент (по направлениям)», направление специально-
сти 1-26 02 02-04 «Менеджмент недвижимости» / Р. М. До-
линская, Н. В. Жолнерович, В. И. Шатило. – Минск : БГТУ,
2013. – 190 с.

ISBN 978-985-530-284-2.

В данном пособии изложены химико-технологические основы производства минеральных удобрений и солей, целлюлозно-бумажной промышленности, промышленности по химической переработке древесины, а также процессов органического и нефтехимического синтеза, получения полимеров и переработки их в полимерные материалы.

Предлагаемое издание предназначено для студентов по направлению специальности 1-26 02 02-04 «Менеджмент недвижимости», а также может использоваться студентами других инженерно-экономических специальностей.

УДК 665.6+661.185.5+630*86(075.8)

ББК 35я75

ISBN 978-985-530-284-2

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2013

© Долинская Р. М., Жолнерович Н. В.,
Шатило В. И., 2013



ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время организация производственных процессов и эффективное управление производством невозможны без знания основ теории химических процессов и оборудования, принципов рационального использования сырьевых ресурсов и оценки качества получаемой продукции.

Целью курса «Основные технологии химической промышленности» является повышение уровня научной и инженерной подготовки будущих специалистов по менеджменту недвижимости, так как в подготовке специалистов данного направления изучение дисциплин химико-технологического цикла занимает важное место.

Материал дисциплины классифицирован по основным направлениям процессов получения минеральных удобрений и солей, химической переработки древесины, органического и нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов и ограничен рамками, обязательными для специалистов профиля. При изложении материала рассматриваются научные основы и технологические принципы процессов, особенности подготовки сырья и свойства минеральных удобрений, древесины, бумаги, полимеров, описываются процессы и оборудование соответствующих производств и принципы его безопасной эксплуатации.

В ходе изучения дисциплины студент должен освоить основные теоретические положения, технологию крупнотоннажных процессов синтеза неорганических и органических продуктов и изделий на их основе, уметь сравнивать и выбирать оптимальные способы производства.



Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ

1.1. Основные закономерности химико-технологических процессов

Химико-технологический процесс складывается из трех стадий: подготовка сырья к химическим превращениям, собственно химические превращения и выделение целевых продуктов. На стадии химических превращений для определения наилучших (оптимальных) условий ее проведения и аппаратурного оформления требуется исследовать совокупность физических и химических явлений, из которых складывается весь процесс. Для получения высокой экономичности реализуемого в промышленных условиях процесса необходима интенсификация всех его стадий. Стадия химических превращений складывается из следующих взаимосвязанных элементарных актов: подвода реагентов в зону реакции; химических реакций; отвода полученных продуктов из зоны реакции.

Химические реакции, протекающие в промышленных процессах, весьма разнообразны. В результате реакций получается основной, или целевой, продукт, а также могут образовываться побочные продукты, имеющие народнохозяйственное значение, и отходы производства – продукты, не находящие достаточного применения в народном хозяйстве.

Химические реакции в реагирующих системах могут быть классифицированы по различным признакам.

По условиям проведения реакции подразделяются:

- 1) на изотермические и неизотермические;
- 2) при постоянном и переменном объеме (давлении);
- 3) адиабатические и неадиабатические, т. е. без подвода и с подводом тепла извне.

Реакции также классифицируются по порядку, т. е. по сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ ($n + m + \dots$) в уравнении скорости реакции (1.4) (см. с. 7).

По фазовому состоянию реагентов различают реакции гомогенные, протекающие в газовой, жидкой или твердой фазах, и гетерогенные, в которых взаимодействующие вещества находятся в различных фазах.

По механизму реакции делят на простые, последовательные (консекутивные) и параллельные. Все эти реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Если протекает простая необратимая реакция типа $A \rightarrow B$, то графически изменение концентрации реагентов во времени можно представить как на рис. 1.1. По мере протекания реакции концентрация вещества А непрерывно убывает и в какой-то момент практически реакция заканчивается, т. е. вещество А не обнаруживается аналитическим путем. В то же время происходит накопление конечного продукта В.

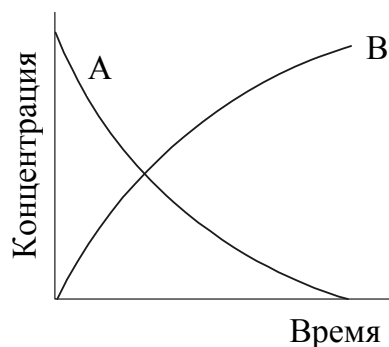


Рис. 1.1. Изменение концентрации реагентов простой необратимой реакции во времени

Изменение концентрации веществ при простой обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ графически представлено на рис. 1.2.

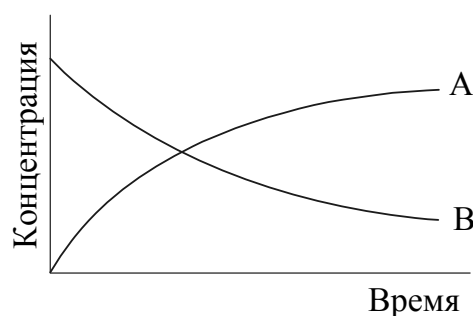
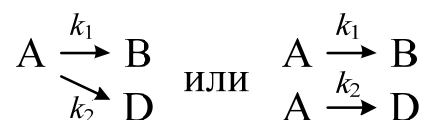


Рис. 1.2. Изменение концентрации реагентов простой обратимой реакции во времени

Концентрация вещества А убывает, а концентрация вещества В увеличивается во времени. Вместе с тем в отличие от необратимой реакции в какой-то момент в системе устанавливается равновесие и при неизменных внешних условиях концентрации веществ А и В остаются постоянными.

Параллельные реакции характеризуются тем, что исходные вещества реагируют сразу в нескольких направлениях. В простейшем виде схема этого процесса может быть представлена так:



Изменение количества реагентов во времени для параллельной реакции приведено на рис. 1.3, из которого следует, что происходит непрерывное расходование вещества А и накопление продуктов реакции В и D, и в результате процесса получается смесь, содержащая В и D.

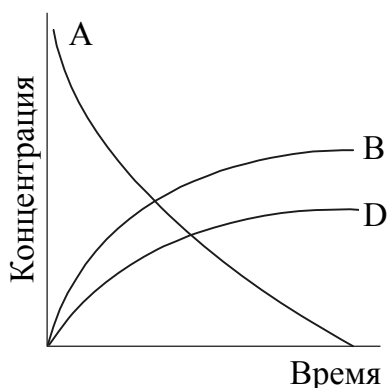


Рис. 1.3. Изменение концентрации реагентов параллельной необратимой реакции во времени

Таким образом, в большинстве случаев в результате промышленных процессов образуется смесь веществ, которую следует разделить для выделения целевого продукта.

1.1.1. Скорость химико-технологических процессов

Сведения о равновесии недостаточны для определения оптимальных параметров процесса. Необходимо иметь данные о скорости протекания процесса. Скорость химико-технологического процесса представляет собой результирующую скорость прямой, обратной и побочных реакций, а для гетерогенных процессов,

кроме того, скорость диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов из зоны, т. е. скорость массопередачи. Скорость w_r выражается числом единиц массы одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени τ в единице объема системы v . В общем случае

$$w_r = -(1/v)(dn/d\tau), \quad (1.1)$$

где v – объем системы; n – число молей исходного вещества к моменту времени τ .

При постоянном объеме

$$w_r = -\frac{d(n/v)}{d\tau} = -\frac{dc}{d\tau}, \quad (1.2)$$

где c – концентрация исходного вещества в момент времени τ .

Скорость процесса может определяться не только как производная от количества вещества или от его концентрации по времени, но и как производная от степени превращения во времени, т. е. через $dx/d\tau$. Из приведенных на рис. 1.1–1.3 графиков представляется возможным определение изменения скорости процессов во времени:

$$w_r = dc/d\tau = f(\tau). \quad (1.3)$$

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ. В общем случае для необратимой реакции



скорость будет равна

$$w_r = k_1 c_A^n c_B^m, \quad (1.4)$$

где k_1 – константа скорости реакции; c_A , c_B – концентрации реагирующих веществ А и В; n , m – стехиометрические коэффициенты.

Скорость химических реакций значительно возрастает с повышением температуры. Как показывает опыт, при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза. Количественно влияние температуры на константу скорости реакции определяется уравнением Аррениуса:

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.5)$$

где k_0 – константа для данной реакции; E – энергия активации реагирующих веществ, т. е. наименьшая энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы произошла реакция; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Повышение температуры является важнейшим фактором интенсификации химических реакций, поэтому в промышленной практике большое значение имеют высокотемпературные процессы. Увеличить константу скорости реакции, или скорость реакции, можно уменьшением энергии активации. Это достигается проведением реакций в присутствии катализаторов. Каталитические процессы в современной химической промышленности широко распространены. Скорость массопередачи в значительной мере определяется скоростью диффузии компонентов. Скорость диффузии зависит от свойств вещества, температуры, давления и скорости потока. Количественно зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления для газов описывается уравнением

$$D = D_0(T / T_0)^{1,8} (P / P_0), \quad (1.6)$$

где D и D_0 – коэффициенты диффузии соответственно при температуре T и T_0 и давлении P и P_0 .

Из уравнения (1.6) следует, что влияние температуры на скорость диффузии меньше, чем на скорость химической реакции (1.5). Скорость диффузии почти прямо пропорциональна скорости потока, поэтому турбулизация потока – один из важнейших приемов ускорения массопередачи в практике химической промышленности.

Поскольку гетерогенные процессы проходят через несколько стадий, то для их интенсификации существенно выяснить, какая из стадий является наиболее медленной, с тем чтобы ее ускорить и интенсифицировать процесс в целом. Если скорость химической реакции больше скорости диффузии, то скорость всего процесса будет определяться скоростью диффузии. В этом случае процесс протекает в *диффузионной области* и для ускорения его следует создать условия ускорения диффузии. Если скорость реакции меньше скорости диффузии, то скорость всего процесса определяется скоростью реакции. В этом случае процесс протекает в *кинетической области* и для его интенсификации необходимо принять меры для ускорения реакции. Если же скорости

диффузии и реакции соизмеримы, то процесс идет в *переходной области* и для его ускорения необходимо воздействовать и на диффузию, и на реакцию.

1.1.2. Основные уравнения скорости процесса

Уравнение скорости для гомогенных процессов:

$$w_r = k_{\text{н}} \Delta c, \quad (1.7)$$

где $k_{\text{н}}$ – константа скорости процесса; Δc – движущая сила процесса.

Константа скорости процесса $k_{\text{н}}$ для гомогенных процессов представляет собой константу скорости реакции. Что касается диффузии, то для гомогенных процессов она при хорошем перемешивании обычно не влияет на скорость взаимодействия реагентов. Размерность константы скорости реакции зависит не от выбора единиц измерения концентрации реагирующих веществ, а только от размерности времени. Так, если время измеряется в секундах, то размерность $k_{\text{н}}$ будет $[\text{с}^{-1}]$.

Движущая сила процесса Δc равна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая концентрация берется в степени, равной стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Так, если протекает реакция $nA + mB \rightarrow D$, то

$$\Delta c = c_A^n c_B^m. \quad (1.8)$$

Таким образом, кинетическое уравнение для гомогенного процесса может быть представлено в виде уравнения (1.4).

Уравнение скорости гетерогенных процессов:

$$w_r = k_i F \Delta c, \quad (1.9)$$

где k_i – коэффициент массопередачи; F – поверхность раздела фаз; Δc – движущая сила процесса.

Коэффициент массопередачи k_i – это количество вещества в килограммах, переданное из одной фазы в другую через поверхность соприкосновения фаз, равную 1 м^2 , при движущей силе процесса, равной 1 кг/м^3 , в течение 1 ч . При этом размерность коэффициента массопередачи будет $[\text{м/ч}]$. Коэффициент массопередачи в гетерогенном процессе – сложная величина, зависящая не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических свойств, скоростей потоков реагентов, степени перемешивания, а в ряде случаев от конструктивного оформления реактора.

Движущая сила процесса Δc для процессов массопередачи в данный момент:

$$\Delta c = c_{\text{д}} - \tilde{n}_{\text{д}}, \quad (1.10)$$

где $c_{\text{д}}$ – действительная концентрация компонента в передающей фазе; $c_{\text{р}}$ – концентрация этого же компонента в той же фазе в момент равновесия фаз, т. е. равновесная концентрация.

Движущая сила процесса при прочих равных условиях не постоянна во времени. По мере протекания процесса уменьшается концентрация компонента в передающей фазе $c_{\text{д}}$, увеличивается его равновесная концентрация $c_{\text{р}}$ и, следовательно, Δc уменьшается. Поэтому в технических расчетах пользуются средней движущей силой процесса, которая равна

$$\Delta c_{\text{ср}} = \frac{\Delta c_{\text{н}} - \Delta c_{\text{к}}}{2,3 \lg(\Delta c_{\text{н}} / \Delta c_{\text{к}})}, \quad (1.11)$$

где $\Delta c_{\text{н}}$ и $\Delta c_{\text{к}}$ – движущая сила в начале и конце процесса.

Поверхность раздела фаз зависит от степени измельчения взаимодействующих продуктов и гидродинамических условий процесса. Для интенсификации химико-технологических процессов необходимо принять меры для увеличения коэффициентов массопередачи, движущей силы и поверхности раздела фаз.

Коэффициент массопередачи k для гетерогенных процессов, протекающих в кинетической области, зависит от констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, т. е.

$$k = f(k_1, k_2, k'_{\text{поб}}, k''_{\text{поб}}, \dots), \quad (1.12)$$

где k_1 , k_2 – соответственно константы скоростей прямой и обратной реакций; $k'_{\text{поб}}$, $k''_{\text{поб}}$ – константы скоростей побочных реакций.

Важнейшим фактором увеличения коэффициента массопередачи в данном случае является повышение температуры. Повышение температуры сдвигает равновесие реакции справа налево и равновесная степень превращения падает. Однако повышение температуры увеличивает скорость и обратной реакции. При некоторой температуре скорость обратной реакции может стать выше скорости прямой реакции, что снижает степень превращения. Таким образом кривая, показывающая изменение фактической степени превращения от температуры, имеет максимум, соответствующий температуре, при которой для данных условий процес-

са (τ , P , c_A , $c_B = \text{const}$) достигается наибольшая степень превращения и наибольшая скорость реакции. Эта температура называется оптимальной ($t_{\text{опт}}$). Если протекает обратимая эндотермическая реакция:



то с повышением температуры равновесие реакции сдвигается слева направо и таким образом увеличивается равновесная степень превращения x_r . Одновременно повышение температуры увеличивает скорость реакции, благодаря чему фактическая степень превращения x_f реагентов изменяется подобно равновесной. При прочих равных условиях она значительно ниже равновесной при низких температурах и сближается с равновесной при высоких. Несмотря на то что при высокой температуре для обратимых экзотермических и эндотермических реакций обеспечивается высокая скорость превращения, иногда повышение температуры невозможно. Это объясняется тем, что повышение температуры реакции ограничивается ускорением побочных реакций, в результате чего снижается селективность процесса; удалением реагирующих веществ из зоны реакции из-за испарения жидких компонентов или частичного плавления или спекания твердых материалов; термической стойкостью конструкционных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты; увеличением расхода энергии, необходимой для создания высоких температур (тепловой или электрической). Учитывая это, в реакторе поддерживается экономически рациональная температура $t_{\text{эк.р}}$, которая, как правило, ниже оптимальной ($t_{\text{эк.р}} \leq t_{\text{опт}}$).

Движущая сила для гомогенных процессов $\Delta c = c_A^n c_B^m$ и для гетерогенных процессов $\Delta c = c_d - c_p$ может быть увеличена повышением концентрации взаимодействующих веществ c_A или c_B (при гомогенных процессах) и c_d (при гетерогенных процессах). Для этого в промышленности проводят обогащение сырья. Для газовых реакций концентрации могут быть выражены в виде парциальных давлений компонентов. Тогда уравнение скорости гомогенного процесса принимает вид

$$w_r = k_{\text{н}} p_A^n p_B^m, \quad (1.13)$$

где p_A^n , p_B^m – парциальные давления компонентов А и В в системе; n и m – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции (в описанном примере $n = 1$; $m = 1$);

гетерогенного –

$$w_r = k_i F \Delta p, \quad (1.14)$$

где $\Delta p = p_d - p_p$; p_d – парциальное давление компонента в передающей фазе; p_p – равновесное парциальное давление компонента в передающей фазе.

Из уравнений (1.13) и (1.14) следует, что одним из путей интенсификации процессов, протекающих с участием газовой фазы, является повышение давления, увеличивающее p_A и p_B в гомогенных процессах и Δp в гетерогенных. Увеличение движущей силы процесса может быть достигнуто в результате отвода продуктов реакции из зоны реакции. В гомогенных процессах это приведет к повышению концентрации реагирующих веществ c_A и c_B , а в гетерогенных – к снижению величины c_p . Вывод продуктов реакции осуществляется конденсацией, избирательной абсорбцией или адсорбцией из газовых смесей, осаждением, испарением или адсорбцией из жидких смесей. Уменьшение c_p может быть произведено смещением равновесия реакции при изменении температуры. При экзотермических реакциях необходимо понижение температуры, при эндотермических – ее повышение. В промышленной практике используются все указанные приемы увеличения скорости процесса в различных сочетаниях.

1.2. Принципы организации технологических процессов

Технологические схемы. Переработка сырья в продукты потребления или средства производства проходит несколько последовательных стадий:

- 1) обработка или подготовка сырья перед вступлением его в химическое взаимодействие;
- 2) химическое превращение исходных веществ;
- 3) разделение смеси продуктов, получаемой на стадии химического превращения (рис. 1.4).

Первая стадия (подготовка сырья) включает ряд процессов, характер и аппаратное оформление которых зависит от свойств сырья и условий химических превращений. К стадии подготовки относятся физические процессы, связанные с изменением параметров

сырья, – дробление и измельчение для уменьшения размеров, ректификация, дистилляция, абсорбция, выпаривание и т. п., при которых увеличиваются концентрации полезных компонентов в сырье и т. п.

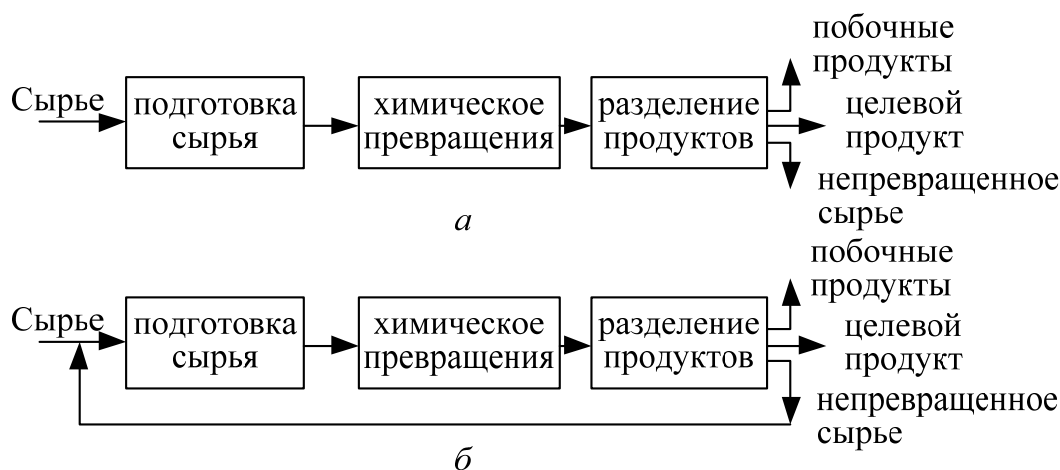


Рис. 1.4. Основные стадии химико-технологического процесса:
а – схема с открытой цепью; б – циркуляционная схема

Вторая стадия (химические превращения) – химическая переработка сырья с получением реакционной смеси, большей частью состоящей из продуктов реакции и непревращенного сырья.

Третья стадия (разделение продуктов) – разделение реакционной смеси на непревращенное сырье, целевой продукт и побочные продукты. При этом целевой продукт часто подвергают дополнительной очистке от примесей. Для разделения продуктов и очистки используются такие физические процессы, как абсорбция, ректификация, дистилляция, выпаривание, кристаллизация и др.

Приведенная на рис. 1.4, а принципиальная схема химико-технологического процесса, в которой реагенты последовательно проходят через все этапы, называется схемой с открытой цепью (например, процесс переработки коксового газа). Однако во многих случаях, в частности при обратимых реакциях, при заданных условиях значительные количества исходных веществ могут оставаться непревращенными. Поэтому целесообразно после выделения целевого продукта вернуть сырье в процесс и таким образом повысить степень его использования (рис. 1.4, б).

Периодические и непрерывные процессы. На любой стадий технологической схемы процессы могут осуществляться периодически и непрерывно.

Периодические процессы характеризуются тем, что загрузка аппарата происходит одновременно и реагенты находятся в нем в течение времени, необходимого для достижения заданных степени превращения, выхода, селективности, после чего происходит разгрузка аппарата. Затем в аппарат загружается новая порция и т. д. Таким образом, работа аппарата складывается из чередующихся циклов: загрузка – химические или физические превращения – разгрузка. В течение времени пребывания реагентов в аппарате изменяется степень превращения, выход, селективность, температура, концентрация и другие параметры процесса.

Полезным периодом работы реактора является этап химических или физических превращений; во время загрузки и разгрузки аппарат простаивает, т. е. это время расходуется нерационально, в частности это уменьшает производительность аппарата. Действительно, производительность аппарата равна отношению массы получаемого продукта к продолжительности всех операций. Рассчитать, например, производительность реактора P , в котором происходят химические превращения, можно по уравнению

$$P = G / \tau = G / (\tau_{\text{д.п}} + \tau_{\text{всп}}), \quad (1.15)$$

где G – масса получаемого продукта; τ – полное время цикла; $\tau_{\text{х.п}}$ – время химического превращения; $\tau_{\text{всп}}$ – время вспомогательных операций – загрузки и разгрузки.

Уравнение (1.15) подтверждает, что увеличение времени вспомогательных операций обуславливает снижение производительности реактора.

Непрерывные процессы заключаются в том, что производится непрерывная загрузка и разгрузка аппаратов и, таким образом, не затрачивается время на вспомогательные операции. В процессе перемещения реагентов в аппарате изменяются параметры процесса: степень превращения, выход, селективность, температура, концентрация и т. п. Поскольку при непрерывной работе реактора отсутствуют вспомогательные операции ($\tau_{\text{всп}} = 0$), то полное время пребывания реагентов, например, в химическом реакторе равно времени химического превращения, т. е. $\tau = \tau_{\text{х.п}}$ и производительность такого реактора будет

$$P = G / \tau_{\text{д.п}}. \quad (1.16)$$

Из сравнения уравнений (1.15) и (1.16) следует, что при одной и той же массе получаемого продукта производительность непре-

рывного процесса будет выше, чем периодического. Помимо более высокой производительности, сравнение аппаратов и установок непрерывного действия с периодически действующими показывает, что первые по сравнению со вторыми легче поддаются автоматизации и механизации и в них получают продукты более однородные и более высокого качества. Однако при проведении медленных реакций и малых производительностях периодические реакторы оказываются предпочтительнее непрерывных.

В промышленной практике используются также полунепрерывные процессы, в которых исходные вещества в аппарат подаются периодически, а вывод продуктов из него производится непрерывно. Примером могут служить газогенераторы, в которые периодически загружают уголь и непрерывно выводят образующиеся газы.

Последовательное и параллельное соединение аппаратов.

В технологическом процессе могут проводить один и тот же процесс не в единичном, а в нескольких аппаратах. Это осуществляют тогда, когда для реализации химического процесса с достижением заданной степени превращения требуется аппарат большого размера. В этом случае целесообразно вместо одного аппарата большой емкости установить несколько аппаратов меньшего объема, суммарный объем которых равен объему аппарата большей емкости. Такие аппараты могут быть соединены или последовательно, или параллельно (рис. 1.5).

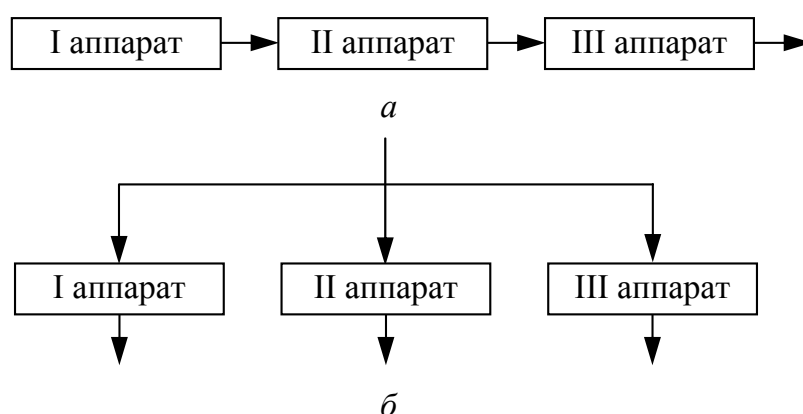


Рис. 1.5. Схемы, соединения аппаратов:
a – последовательное; *б* – параллельное

При последовательном соединении (рис. 1.5, *a*) сырье поступает в первый аппарат и проходит поочередно через все аппараты. Продукты переработки отбираются из последнего по ходу аппарата.

При параллельном соединении (рис. 1.5, б) сырье распределяется по всем аппаратам одновременно, перерабатывается в них и продукты выводятся из каждого аппарата в отдельности. Таким образом, и при последовательном, и при параллельном соединении аппаратов один аппарат заменяется несколькими меньших размеров. Чтобы определить число таких аппаратов, необходимо иметь данные о расходе сырья, времени пребывания его в аппарате и о том, протекает ли процесс периодически или непрерывно. Периодический процесс протекает в аппарате в течение определенного времени. Например, в химическом реакторе это время составляет $\tau_{х.п.}$. Если $\tau_{х.п.}$ выражено в секундах, то число загрузок m , которое нужно провести в течение суток, будет

$$m = (24 \cdot 3600) / \tau_{\delta.п.} \quad (1.17)$$

Если задана суточная нагрузка реактора v ($\text{м}^3/\text{сут}$), то объем реактора v_p составит

$$v_{\delta} = v / m = (v \tau_{\delta.п.}) / (24 \cdot 3600). \quad (1.18)$$

При высокой суточной нагрузке объем реактора может оказаться очень большим и тогда целесообразно процесс проводить в реакторах меньшего объема, работающих параллельно (см. рис. 1.5, б). Суммарный объем этих реакторов равен величине v_p , рассчитанной по уравнению (1.18). Число параллельно работающих реакторов n может быть рассчитано по уравнению

$$n = v_{\delta} / v'_{\delta} = (v \tau_{\delta.п.}) / (24 \cdot 3600 v'_{\delta}), \quad (1.19)$$

где v'_{δ} – объем единичного реактора.

Непрерывный процесс осуществляется при определенном объемном расходе реагентов v' ($\text{м}^3/\text{с}$). При этом для достижения заданной степени превращения реагентов необходимо конкретное время их пребывания в аппарате τ . Зная v' и τ , можно найти объем аппарата:

$$v_{\delta} = v' \tau. \quad (1.20)$$

Если устанавливается несколько аппаратов, то число их составит

$$n = (v' \tau) / v'_{\delta}. \quad (1.21)$$

Вопрос о параллельном или последовательном соединении аппаратов решается следующим образом. Чтобы в аппарате обес-

печить необходимое время пребывания при данной длине реактора, можно задаться скоростью движения потоков w (м/с). Скорость зависит от площади сечения аппарата и потому при заданной скорости необходимое сечение аппарата F составит

$$F = v' / w. \quad (1.22)$$

Если получаемая по уравнению (1.22) площадь сечения единичного аппарата окажется слишком большой, то требуется установка нескольких аппаратов, работающих параллельно (рис. 1.5, б). При этом каждый аппарат имеет длину L , равную длине единичного реактора, и площадь поперечного сечения

$$F' = F / n, \quad (1.23)$$

где n – количество единичных аппаратов.

Время пребывания реагентов в аппарате при заданной скорости протекания реагентов и сечение аппарата определяется его длиной, которая равна

$$L = w\tau. \quad (1.24)$$

Если длина окажется очень большой, то следует разбить единичный аппарат на ряд последовательно соединенных аппаратов того же сечения, но меньшей длины (рис. 1.5, а). Длина каждого реактора будет

$$L' = L / n. \quad (1.25)$$

Схемы движения фаз. При протекании гетерогенных процессов может быть различный характер перемещения взаимодействующих фаз.

Параллельный ток, или прямоток (рис. 1.6, а), при котором фазы движутся в одном и том же направлении. Противоток (рис. 1.6, б), при котором фазы движутся в противоположных направлениях. Перекрестный ток (рис. 1.6, в), при котором взаимодействующие фазы пересекаются под тем или иным углом друг к другу.

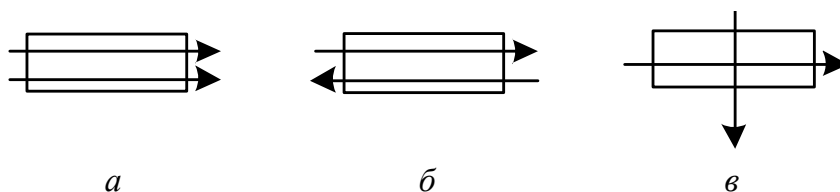


Рис. 1.6. Схемы движения фаз:

а – прямоток; б – противоток; в – перекрестный ток

Изменение концентрации компонентов различно при прямоточном, противоточном и перекрестноточном движении фаз. Соответственно оказываются различными движущие силы и, следовательно, скорости взаимодействия компонентов сырья. При прямотоке на входе в аппарат движущая сила велика, однако по мере движения потоков она уменьшается и на выходе из аппарата стремится к нулю. Следовательно, при прямоточном движении скорость процесса различна в разных точках аппарата. При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше и потому по длине аппарата процесс протекает с примерно одинаковой скоростью. Поскольку средняя движущая сила прямоточного процесса оказывается ниже средней движущей силы противоточного, в последнем обеспечивается большая скорость взаимодействия и соответственно больший выход продукта. Изменение движущей силы в ходе перекрестноточного процесса происходит по весьма сложному закону. Как правило, при этом создается высокая движущая сила при одновременном развитии контакта взаимодействующих фаз и увеличении коэффициента массопередачи, что обеспечивает высокую интенсивность процесса.



Глава 2

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрения – это вещества, предназначенные для улучшения питания растений и повышения плодородия почвы.

Одним из важнейших путей повышения урожайности сельскохозяйственных культур является применение минеральных удобрений. Минеральными удобрениями называют соли и другие неорганические промышленные или ископаемые продукты, содержащие элементы, необходимые для роста и развития растений и улучшения плодородия почвы, используемые с целью получения высоких и устойчивых урожаев.

В образовании тканей растения, в его росте и развитии участвует большинство химических элементов (более 70). Основными из них, образующими 90% массы сухого вещества растений, являются углерод, кислород и водород; 8–9% растительной массы составляют азот, фосфор, калий, магний, сера, кальций. На долю остальных элементов приходится 1–2%. Основную массу кислорода, углерода и водорода растение получает из воздуха и воды, остальные питательные элементы оно извлекает из почвенного раствора. Наибольшее значение после углерода, кислорода и водорода имеют три элемента – азот, фосфор и калий. Удобрения, содержащие эти элементы, являются основными минеральными удобрениями в сельском хозяйстве (макроудобрения).

2.1. Классификация минеральных удобрений

По агрохимическому действию удобрения подразделяют на прямые, косвенные и препараты, регулирующие рост растений.

Прямые – предназначены для непосредственного питания растений, содержат необходимые для растений макро- и микроэлементы.

Косвенные – применяют для химического, физического воздействия на почву с целью улучшения условий использования удобрений; например, для нейтрализации кислотности почв, в частности торфяных, применяют молотые известняк или доломит.

Прямые удобрения в свою очередь подразделяются на простые (односторонние) и комплексные (многосторонние).

Простые содержат какой-либо один из элементов питания растений – азот, фосфор, калий или микроэлементы.

Азотные – содержат азот. В зависимости от формы соединения азота бывают: аммиачные (аммиак – NH_3), аммонийные (соли аммония – фосфаты, сульфаты – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), нитратные (соли азотной кислоты – NaNO_3 , KNO_3), амидные (карбамид – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$); возможны также различные сочетания этих форм.

Фосфорные – являются солями фосфорной кислоты. По степени усвояемости растениями и растворимости фосфорные удобрения делятся:

- на водорастворимые ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) – фосфор находится в водорастворимой форме и, следовательно, легко усваивается растениями; такие удобрения имеют один большой недостаток – поскольку они легко растворяются в воде, они так же легко вымываются из почв дождевыми водами;

- цитраторастворимые (CaHPO_4) – содержат соединения фосфора, растворимые в растворе цитрата аммония, фосфор из таких удобрений обычно легко усваивается растениями в результате работы корневой системы;

- лимоннорастворимые (фосфоритная мука) – растворимы в 2%-ном растворе лимонной кислоты, но нерастворимы в воде и цитрате аммония, обладают малой растворимостью, но являются хорошими удобрениями для кислых почв.

Калийные удобрения – содержат калий (KCl , K_2SO_4).

Микроудобрения – содержат микроэлементы (бор, молибден, медь, цинк, кобальт). Применяют такие удобрения в малых дозах. Это, в основном, технические соли или кислоты (борная кислота, сульфат меди), а также отходы (марганцевые шламы).

Комплексные удобрения – содержат не менее двух питательных элементов. Различают двойные (азотно-фосфорные, азотно-калийные, фосфорно-калийные) и тройные (полные) удобрения. По характеру производства комплексные удобрения различают:

- смешанные – получают механическим смешением различных готовых удобрений;
- сложные – получают химической переработкой сырья;
- сложно-смешанные – получают смешением порошкообразных готовых удобрений с введением в процессе смешения реагентов (аммиака, фосфорной кислоты).

По концентрации действующих веществ удобрения делятся на низкоконцентрированные (содержащие до 20–25% действующих веществ); концентрированные (30–60% действующих веществ); высококонцентрированные (более 60% действующих веществ); ультраконцентрированные (более 100% действующих веществ).

По агрегатному состоянию удобрения делятся: на твердые (гранулированные, порошкообразные, кристаллические), жидкие и газообразные (применяются под укрытия в теплицах).

Помимо вышеприведенных классификаций можно встретить следующие классы удобрений:

- сбалансированные – термин относится к комплексным удобрениям, в которых оптимально подобрано соотношение питательных элементов с точки зрения агрохимических требований (для почв, культуры);
- безбалластные – удобрения, все компоненты которых служат для питания растений (как катион, так и анион);
- удобрения длительного, или пролонгированного, действия – удобрения с регулируемой скоростью отдачи питательных элементов.

В зависимости от изменения pH почвенных растворов в процессе использования удобрений (т. е. растения, например, извлекают NH_4^+ , а почвенный раствор обогащается ионами H^+) различают:

- физиологически-кислые (сульфат аммония, нитрат аммония);
- физиологически-щелочные (нитраты натрия, калия, кальция);
- физиологически-нейтральные.

Важнейшим показателем качества удобрений является содержание в них полезных для растений действующих веществ – соединений азота, фосфора и калия. Содержание их в удобрении измеряется в расчете на элементарный азот (N), оксид фосфора – фосфорный ангидрид (P_2O_5) и оксид калия (K_2O).

Для сокращенного выражения состава удобрений, особенно комплексных, принято обозначать содержание в них питательных элементов цифрами, отделяемыми друг от друга дефисами или двоеточиями. Первая цифра означает процентное содержание азота,

вторая – содержание фосфорного ангидрида, третья – содержание оксида калия. При отсутствии в удобрении одного из питательных элементов его обозначают цифрой «0». Таким образом, марка удобрения 10 : 20 : 20 означает, что в удобрении содержится 10% азота, 20% фосфорного ангидрида и 20% оксида калия.

2.2. Свойства минеральных удобрений

Для повышения эффективности применения минеральных удобрений, организации правильного хранения, уменьшения потерь при транспортировке необходимо знать их основные физико-химические и механические свойства, к важнейшим из которых относятся: растворимость в воде, гигроскопичность, слеживаемость, рассеиваемость, гранулометрический состав, а также прочность гранул.

Гигроскопичность характеризует способность минеральных удобрений поглощать влагу из воздуха. При высокой гигроскопичности удобрения слеживаются, гранулы теряют прочность, ухудшается сыпучесть и рассеиваемость удобрений.

Слеживаемость – свойство дисперсного материала образовывать агломераты различной величины и прочности при определенных внешних условиях. На слеживаемость влияют – влажность, гигроскопичность, размер и форма частиц, прочность, давление в слое, условия и продолжительность хранения. В наибольшей степени слеживаются гигроскопичные порошковидные водорастворимые удобрения.

Рассеиваемость – способность к равномерному рассеву удобрений – зависит, прежде всего, от их сыпучести (подвижности) и гранулометрического состава.

Гранулометрический состав – процентное содержание отдельных фракций удобрения, полученных путем рассева на ситах различного диаметра. От него зависят склонность удобрения к уплотнению, сводообразованию при хранении, слеживаемость и рассеиваемость.

Прочность – свойство гранул минеральных удобрений, характеризующее их способность сохранять размеры и форму под воздействием внешних сил. Прочность определяет сохранность гранулометрического состава при транспортировании, хранении и внесении удобрений в почву.

2.3. Производство фосфорных удобрений

2.3.1. Фосфатное сырье

Природные фосфатные руды делятся на две группы – апатиты и фосфориты. Фосфорсодержащим веществом в обеих группах сырья являются минералы апатитовой группы с общей формулой $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X – фтор, хлор, гидроксильная группа. Кальций может изоморфно замещаться стронцием, редкоземельными элементами группы цезия, натрием и др. Наиболее распространены в природе фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и гидроксилапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Апатитовые руды содержат, кроме того, нефелин – $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и другие соединения.

Предполагается, что фосфатное вещество фосфатных руд образовалось путем изоморфного замещения части фосфора во фторапатите на углерод. В состав фосфорсодержащей части входят, кроме фторапатита, гидроксилапатит, карбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$, а также примеси кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, пирита FeS_2 , различные силикаты и т. д.

Апатитовые месторождения бывают, в основном, магматического происхождения; фосфоритные месторождения – осадочного происхождения. Фосфоритные руды представлены несколькими типами: желваковые, ракушечные, пластовые. Мировые запасы фосфатных руд состоят преимущественно из фосфоритов, количество апатита не превышает 6% достоверных запасов.

На самом крупном месторождении фторапатита, находящемся в Хибинской тундре, добывают кольский апатит. Среднее содержание P_2O_5 в руде в настоящее время составляет от 14 до 19%. Однако он легко обогащается в высокосортный концентрат (не менее 39,4% P_2O_5).

Крупнейшее в СНГ месторождение пластовых фосфоритов в Казахстане – горы Каратау. Содержат до 26% P_2O_5 , до 3,5% MgO и до 8% CO_2 (в виде доломита). Наличие данных примесей значительно усложняет переработку фосфоритов Каратау.

Желваковые месторождения фосфоритов сосредоточены преимущественно в Европейской части СНГ и Северо-Западном Казахстане.

Месторождения ракушечных фосфоритов находятся в Эстонии (Маарду), Ленинградской области (Кингисеппское). Эти слои

пород насыщены фосфатизированными раковинками. Руда бедная (3–8% P_2O_5), но легко обогащается до 28% P_2O_5 .

Известные методы переработки природных фосфатов можно разбить на 3 следующие группы:

1. Механические, т. е. фосфатное сырье подвергают тонкому помолу на специальных мельницах с получением фосфоритной муки.

2. Термические:

а) восстановление природных фосфатов углеродом при высоких температурах с извлечением элементарного фосфора;

б) гидротермические – с применением пара.

3. Кислотное разложение – с помощью минеральных кислот (азотной, серной, фосфорной).

Кислотную и термическую переработку относят к химическим методам переработки.

Цель химических методов – перевести фосфор из неусвояемой в усвояемую форму. При этом важно, чтобы продукты содержали возможно большее количество P_2O_5 и минимальное количество балластных и вредных примесей. Но в любом случае, независимо от методов переработки, природные руды подвергаются обогащению и предварительному размолу (или вскрытию).

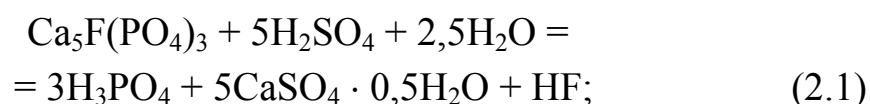
2.3.2. Производство суперфосфата

Суперфосфат – наиболее распространенное фосфорное удобрение. Его называют также простым суперфосфатом (в отличие от более концентрированного двойного суперфосфата). Получают разложением природных фосфатов серной кислотой. Его главными составными частями являются монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ и безводный сульфат кальция $CaSO_4$. Он состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающих их жидкой фазы. Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного монокальцийфосфатом и содержащего ионы Mg^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , F^- и др. Качество суперфосфата оценивают по содержанию в нем усвояемой формы P_2O_5 , т. е. суммы водорастворимой формы P_2O_5 (содержащейся в виде свободной фосфорной кислоты, монокальций- и мономагнийфосфатов) и цитратнорастворимой формы P_2O_5 (в форме дикальций- и димагнийфосфатов, фосфатов железа и алюминия). Чем полнее разложение природного фосфата, тем большее количество P_2O_5 переходит в усвояемую форму.

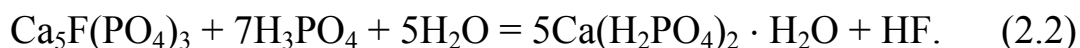
Промышленностью выпускается простой суперфосфат с содержанием 14–21% $P_2O_{5\text{усв.}}$

Сущность производства суперфосфата состоит в том, что нерастворимая в воде нейтральная кальциевая соль ортофосфорной кислоты $Ca_3(PO_4)_2$, содержащаяся в природных фосфатах в виде фторапатита $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, при взаимодействии с серной кислотой превращается в растворимые кислые соли, преимущественно в монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2$, при этом часть ионов Ca^{+2} связывается с образованием малорастворимого сульфата кальция. Присутствующие в природных фосфатах минеральные примеси также реагируют с серной кислотой.

Разложение фторапатита серной кислотой протекает в две стадии:
– вначале до образования фосфорной кислоты по уравнению



– затем, только после полного израсходования серной кислоты, образовавшаяся фосфорная кислота взаимодействует с фторапатитом по уравнению



При стехиометрическом соотношении компонентов в первой стадии процесса серной кислотой разлагается 70% апатита, во второй стадии фосфорной кислотой – остальные 30% апатита.

Из общего количества фтора, содержащегося в сырье, в суперфосфате остается приблизительно 55–60%, остальное удаляется в газовую фазу в виде смеси SiF_4 и HF .

Технологический процесс и качество суперфосфата зависят от концентрации, температуры и количества кислоты, состава фосфата, времени и режима смешения реагентов, условий созревания и дозревания продукта.

Норма серной кислоты зависит от состава фосфатного сырья. При переработке апатитового концентрата стехиометрическая норма серной кислоты определяется соотношением $7H_2SO_4 : 3P_2O_5$, равным 1,61 вес. ч. H_2SO_4 на 1 вес. ч. P_2O_5 . При содержании в апатитовом концентрате 39,4% P_2O_5 стехиометрическая норма кислоты составляет $39,4 : 1,61 = 63,4$ вес. ч. на 100 вес. ч. сырья. С целью ускорения разложения практическую норму серной кислоты принимают более высокой – от 62 до 72 вес. ч.

В производстве простого суперфосфата температуру процесса разложения фосфатов поддерживают в пределах 110–120°C за счет теплового эффекта реакции и подогрева серной кислоты.

В производстве суперфосфата большое значение имеет концентрация серной кислоты. При концентрации более 63% H_2SO_4 жидкая фаза пересыщается сульфатом кальция, который выпадает в этих условиях в виде мелких иглообразных кристаллов, покрывающих всю поверхность фосфата и замедляющих его разложение. При концентрации кислоты менее 63% H_2SO_4 раствор пересыщается в меньшей степени, вследствие чего выпадают более крупные кристаллы сульфата кальция. Чем ниже концентрация серной кислоты, тем крупнее образующиеся кристаллы и выше скорость разложения фосфатов.

Основными операциями в производстве суперфосфата являются: смешение апатитового концентрата или фосфоритной муки с серной кислотой и отверждение (схватывание) получаемой суспензии в камерах созревания или вызревания суперфосфата. Окончательное дозревание его происходит при вылеживании и дообработке на складе, который в данном случае больше является химическим цехом, чем хранилищем продукции. Выделяющиеся из смесителей сырья и из суперфосфатных камер фтористые газы улавливаются и перерабатываются на фторсодержащие и другие продукты.

Способы производства суперфосфата можно разделить на периодические, полунепрерывные и непрерывные. В первом случае и смешение реагентов, и созревание суперфосфатной массы осуществляется в периодически действующих аппаратах; во втором для смешения фосфата с серной кислотой применяют непрерывно действующие смесители, а суперфосфатные камеры работают с периодической загрузкой и выгрузкой материала; в третьем же обе эти основные операции осуществляются в непрерывно-действующих аппаратах. Функциональная схема получения простого суперфосфата представлена на рис. 2.1.

Для обеспечения высокой скорости гетерогенного процесса сернокислотного разложения фосфатов используют ряд технологических приемов:

1. Серную кислоту для разложения фосфатов берут в небольшом избытке (в 1,07–1,14 раза больше стехиометрического количества).

2. Используют 68,5–69,5%-ную серную кислоту: такая концентрация является оптимальной для кристаллизации сульфата кальция и дальнейшего разложения фосфатов.

3. Температуру в суперфосфатной камере поддерживают на уровне 115–120°C, что обеспечивает достаточную скорость разложения и в то же время позволяет получить продукт (суперфосфат), обладающий хорошими физическими свойствами.

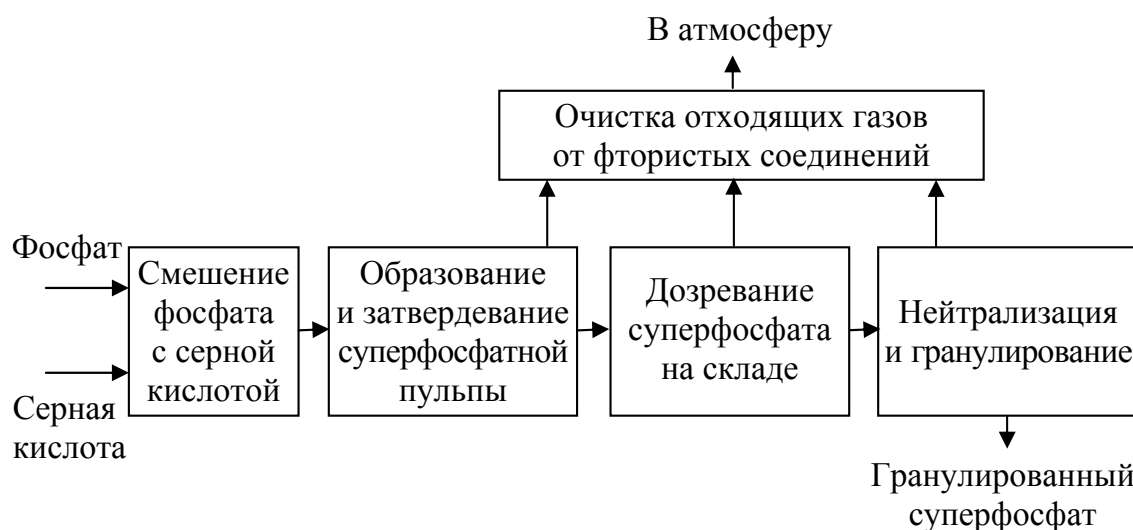


Рис. 2.1. Функциональная схема получения простого суперфосфата

Для получения товарного продукта более высокого качества суперфосфат после дозревания подвергают нейтрализации твердыми добавками (известняком, фосфоритной мукой и т. п.) и гранулируют.

Простой гранулированный суперфосфат – дешевое фосфорное удобрение. Однако он имеет существенный недостаток – низкое содержание основного компонента (19–21% усвояемого P_2O_5) и высокую долю балласта – сульфата кальция.

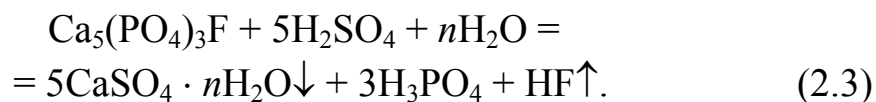
2.3.3. Производство фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту производят двумя способами: термическим и экстракционным.

Основным методом получения фосфорной кислоты является экстракционный способ, основанный на разложении природных фосфатов серной кислотой. Фосфорную кислоту, получаемую этим способом, называют экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК). Именно такая кислота используется для производства минеральных удобрений.

Производство фосфорной кислоты методом сернокислотной экстракции сводится к разложению природных фосфатов серной

кислотой с последующей фильтрацией полученной пульпы для отделения H_3PO_4 от выпавшего осадка сульфата кальция (фосфогипса):



Уравнение реакции аналогично уравнению реакции, протекающей на первой стадии получения простого суперфосфата. Однако, в отличие от процесса получения простого суперфосфата, процесс получения фосфорной кислоты нужно вести таким образом, чтобы получить жидкую, хорошо текучую суспензию (пульпу), что необходимо для последующего отделения $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Для снижения потерь P_2O_5 с маточным раствором (т. е. с жидкой фазой осадка) необходимо промыть осадок несколько раз водой, а промывные воды возвратить в технологический цикл.

При производстве ЭФК основное влияние на весь технологический процесс оказывает стадия кристаллизации CaSO_4 . Именно размеры и форма образующихся кристаллов определяют стадию фильтрации и отмывки. При оптимальных условиях ведения процесса экстракции образуются крупные кристаллы, которые обеспечивают хорошую фильтруемость фосфогипса и эффективную отмывку фосфогипса от фосфорной кислоты минимальным количеством воды.

В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты в системе « $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ » сульфат кальция осаждается в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс), полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ангидрита CaSO_4 .

Различают три режима экстракции: дигидратный, полугидратный, ангидритный.

Дигидратный режим: температура – 65–80°C, позволяет получить кислоту с концентрацией до 30–32% P_2O_5 (является основным методом, применяемым в настоящее время).

Полугидратный режим: температура – 90–105°C, позволяет получить кислоту с концентрацией до 50% P_2O_5 .

Ангидритный режим: температура более 105°C, позволяет получить кислоту с концентрацией более 50% P_2O_5 , но в настоящее время практически не применяется вследствие высокой коррозии аппаратуры при высоких температурах и плохой фильтруемости из-за образования мелких кристаллов безводного сульфата кальция.

Основные стадии получения ЭФК следующие:

1) разложение природных фосфатов смесью серной и фосфорной кислот;

- 2) охлаждение суспензии;
- 3) фильтрация и отмывка (фосфогипса).

Наибольшее распространение получил дигидратный способ получения фосфорной кислоты. В СНГ для производства ЭФК используют хибинский апатитовый концентрат и каратауские фосфориты.

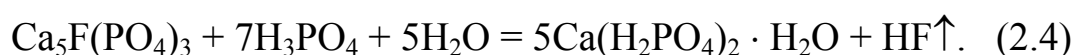
Для получения минеральных удобрений, а также для промышленных нужд, как правило, требуется кислота с концентрацией 52–54%. В то же время максимальная концентрация фосфорной кислоты, полученной по дигидратному методу, составляет 28–32% по P_2O_5 . Следовательно, кислоту необходимо концентрировать. Основным методом концентрирования кислоты, получившим распространение, является метод упаривания ЭФК. Для снижения температуры применяется выпарка под вакуумом.

2.3.4. Производство двойного суперфосфата

Двойной суперфосфат относится к концентрированным водорастворимым удобрениям. Содержание $P_2O_{5\text{усв}}$ составляет в зависимости от марки от 43 до 49%, т. е. в 2–3 раза больше, чем в простом суперфосфате.

Двойной суперфосфат по внешнему виду похож на простой суперфосфат. Основной компонент двойного суперфосфата – моногидрат монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Отличается небольшим содержанием примесей.

Производство основано на разложении фосфатного сырья фосфорной кислотой:



В этом процессе фосфорная кислота служит не только реагентом, заменяющим серную кислоту, но и носителем действующего вещества – фосфора, чем объясняется более высокая концентрация $P_2O_{5\text{усв}}$ в двойном суперфосфате по сравнению с простым.

В зависимости от концентрации используемой фосфорной кислоты существует два способа получения двойного суперфосфата: камерный (полунепрерывный) и поточный (непрерывный).

По аппаратурному оформлению *камерный* способ аналогичен производству простого суперфосфата.

Основные стадии:

- а) смешение фосфатного сырья с фосфорной кислотой (концентрация фосфорной кислоты – 52–54%) в смесителе, время смешения – 5–7 мин;

б) загустевание суспензии и кристаллизация твердой фазы в суперфосфатной камере (продолжительность – 1,5 ч); степень разложения – 75%;

в) дозревание на складе – 2–3 недели;

г) нейтрализация свободной фосфорной кислоты (аммиаком, мелом, известняком);

д) сушка и гранулирование.

При разложении апатита фосфорной кислотой образуется плотный мажущийся продукт, выгрузка и переработка которого затруднены, поэтому в смеситель вводят 3–5% молотого известняка, при разложении которого выделяется CO_2 , что придает суперфосфатной массе пористость и рыхлость.

В *поточном* методе получения двойного суперфосфата используется разбавленная фосфорная кислота – 28–39% (в пересчете на P_2O_5). Поскольку кислота разбавленная, вводится много воды и суспензия не загустевает, т. е. процесс получения двойного суперфосфата по поточной схеме осуществляется в незагустевающей суспензии. В технологии используются легко разлагаемые фосфориты. Апатиты не используются.

Оптимальные температуры для различных концентраций фосфорной кислоты: при $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 28\text{--}32\%$ оптимальная температура – 75°C ; при $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 32\text{--}36\%$ оптимальная температура – $95\text{--}100^\circ\text{C}$; при $\text{C}_{\text{P}_2\text{O}_5} = 36\text{--}39\%$ оптимальная температура – $105\text{--}110^\circ\text{C}$.

Технологический процесс получения двойного суперфосфата по поточной технологии (рис. 2.2) включает: разложение фосфатного сырья разбавленной фосфорной кислотой; сушку и гранулирование; классификацию гранул; нейтрализацию товарной фракции известью или мелом.

Разложение фосфатного сырья осуществляется в двух реакторах при интенсивном перемешивании. Суммарное время нахождения в них суспензии – около 1,5–2,0 ч, коэффициент разложения после реакторов – 55–62%. Затем суспензия подается в БГС (барабанный гранулятор-сушилка). Это барабан диаметром 4,5 м, длиной 30 м, с углом наклона 3° и скоростью вращения 10 об./мин, снабженный винтообразной и лопастной насадками. Масса подхватывается лопатками и падает вниз, создавая завесу из мелких гранул. На них разбрызгивается суспензия и сюда же подаются дымовые газы, благодаря которым осуществляется сушка продукта. Режим – прямой, что предотвращает перегрев суперфосфатной массы.

В БГС осуществляется три процесса: сушка, доразложение фосфатного сырья фосфорной кислотой (степень разложения увеличивается до 80%) и грануляция.

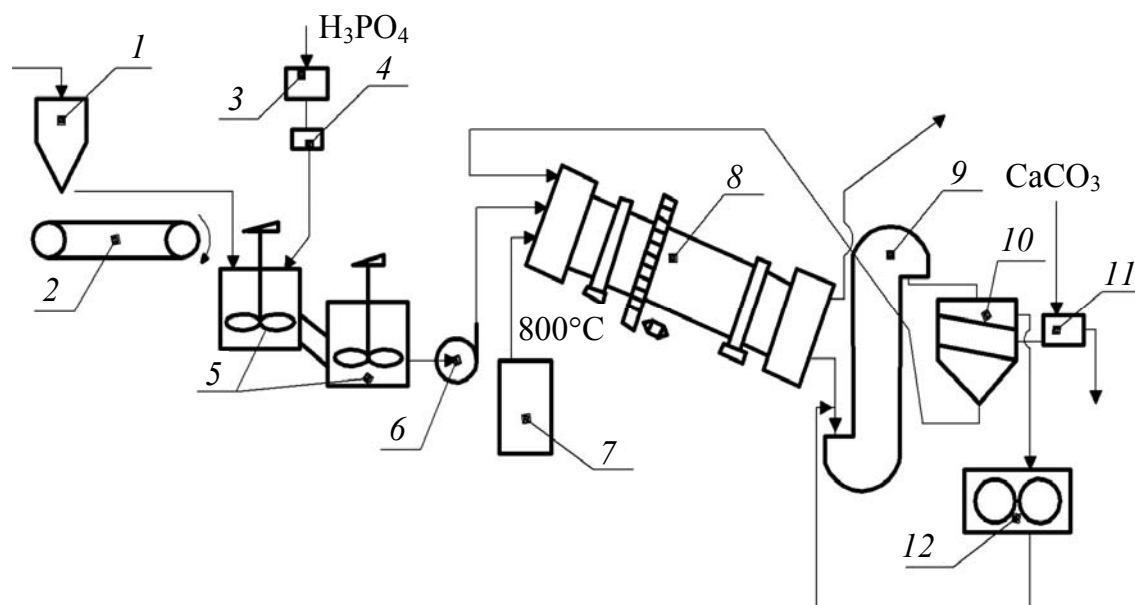


Рис. 2.2. Поточная схема производства
гранулированного двойного суперфосфата:

- 1 – бункер фосфатного сырья; 2 – ленточный транспортер;
3 – бак для фосфорной кислоты; 4 – расходомер кислоты;
5 – реактор; 6 – насос; 7 – топка; 8 – барабанный гранулятор-сушилка;
9 – элеватор; 10 – грохот; 11 – барабан-нейтрализатор; 12 – дробилка

Нейтрализация товарной фракции (гранулы размером от 1 до 4 мм) осуществляется в барабанах при помощи извести, известняка или аммиака. Частицы крупнее 4 мм измельчают в дробилке, смешивают с мелкой фракцией (менее 1 мм) – ретуром – и возвращают в БГС.

2.4. Производство комплексных удобрений

Комплексные удобрения – это удобрения, содержащие не менее двух питательных элементов. Качество комплексных удобрений оценивается по суммарному содержанию питательных элементов и характеризуется соотношением питательных элементов в удобрении.

Способы получения сложных удобрений условно можно разделить на 2 группы:

- способы, базирующиеся на использовании фосфорных кислот;
- способы, основанные на азотнокислотном разложении природных фосфатов.

В отдельную группу можно выделить аммонизированные суперфосфаты.

Способы, основанные на азотнокислотном разложении природных фосфатов, в Республике Беларусь не реализуются.

Основными видами выпускаемых сложных удобрений являются: суперфосфат аммонизированный, аммофос, аммофоска, калиевая селитра, нитрофос, нитрофоска, нитроаммофоска. Фосфаты аммония наиболее распространены и являются основой для получения других комплексных удобрений.

Фосфаты аммония – продукт нейтрализации ортофосфорной кислоты аммиаком:

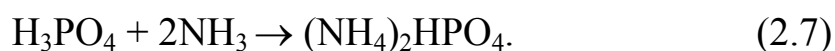


Фосфаты аммония – это безбалластные концентрированные удобрения, содержащие два питательных вещества, хорошо растворимые в воде и усваиваемые растениями, малогигроскопичные, термически неустойчивые.

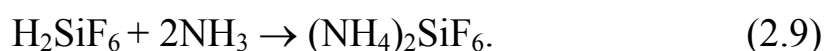
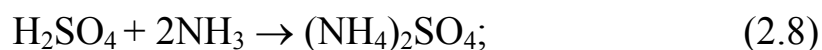
Промышленность производит моноаммонийфосфат (МАФ) и диаммонийфосфат (ДАФ). Соотношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ в ДАФ более благоприятно, более сбалансировано, чем в МАФ. Но вследствие недостаточной термостабильности (на стадии сушки теряет часть NH_3 и переходит в МАФ) в промышленности выпускают смесь моно- и диаммонийфосфата – аммофос (содержит 90% МАФ, 10% ДАФ).

В аммофосе, выпускаемом на основе апатита, содержание $\text{P}_2\text{O}_{5\text{усв}}$ составляет 48–52%, азота – 10–13%.

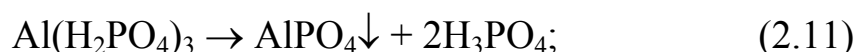
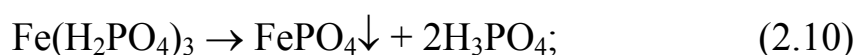
Получение аммофоса основано на реакциях:



Для получения аммофоса используют ЭФК. При нейтрализации кислоты примеси, содержащиеся в ней, реагируют с аммиаком и остаются в готовом продукте:



Полуторные оксиды при увеличении pH свыше 3 выделяются в виде средних фосфатов:



Примеси выпадают в осадок, в результате чего аммофосная пульпа загустевает. Это затрудняет ее транспортировку и нейтрализацию.

При выборе оптимальных условий процесса нейтрализации необходимо в первую очередь учитывать реологические свойства образующихся суспензий: вязкость, текучесть, а также изменение растворимости образующихся соединений.

Для снижения вязкости суспензии используют слабую фосфорную кислоту (20–30% P_2O_5) либо концентрированную кислоту (48–54% P_2O_5), но процесс нейтрализации ведут в несколько стадий.

В производстве аммофоса применяют следующие разновидности технологических схем.

1. Схемы, основанные на нейтрализации слабой (20–30% P_2O_5) экстракционной фосфорной кислоты с последующим обезвоживанием суспензии в сушилках (распылительных, барабанных).

2. Схемы, основанные на нейтрализации слабой (20–30% P_2O_5) экстракционной фосфорной кислоты с последующей упаркой аммофосной суспензии, грануляцией и сушкой продукта в БГС.

3. Схемы, основанные на нейтрализации концентрированной (48–54% P_2O_5) упаренной экстракционной фосфорной кислоты. В этом случае нейтрализацию ведут в две ступени при атмосферном давлении – сначала в реакторах до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6–0,7$, затем в барабанных аммонизаторах-грануляторах (АГ) до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,0$.

Схема процесса представлена на рис. 2.3.

Фосфорную кислоту (50–54% P_2O_5) из хранилища подают в каскадно расположенные нейтрализаторы 1, оборудованные трехъярусными турбинными мешалками. Нейтрализацию ее газообразным аммиаком проводят в две стадии: в нейтрализаторах 1

(первая стадия) и в аммонизаторе-грануляторе 2 (вторая стадия). В нейтрализаторах процесс ведут до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,60\text{--}0,70$ ($\text{pH} = 3,0$). Продолжительность процесса в нейтрализаторах не более 1 ч.

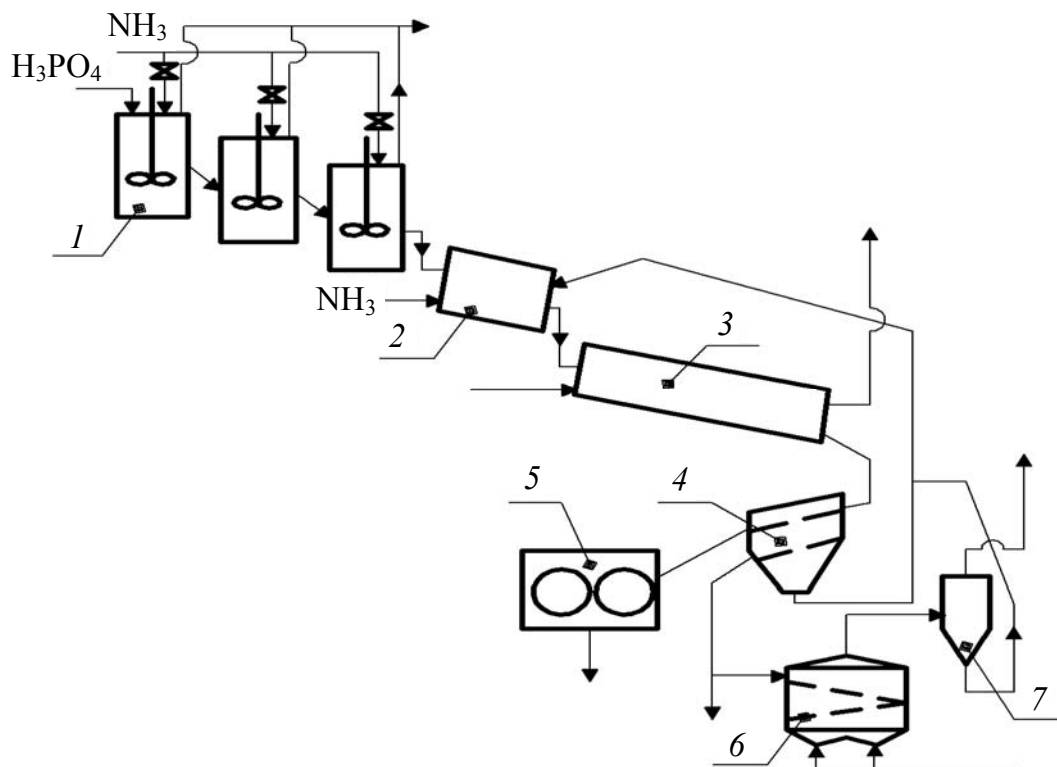


Рис. 2.3. Технологическая схема получения аммофоса с аппаратом АГ:
1 – нейтрализаторы; 2 – аммонизатор-гранулятор; 3 – сушильный барабан;
4 – грохот; 5 – дробилка; 6 – охладитель; 7 – циклон

Вследствие экзотермичности реакции нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком температура частично нейтрализованной кислоты (пульпы) достигает $120\text{--}125^\circ\text{C}$, при этом испаряется 20–25% влаги. Кислая пульпа с влажностью 17–18% поступает в аммонизатор-гранулятор, куда одновременно подают жидкий аммиак и ретур. В аппарате АГ идет донасыщение кислой пульпы аммиаком при $85\text{--}95^\circ\text{C}$ до мольного отношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,00\text{--}1,05$ (фосфорная кислота нейтрализуется полностью до моноаммонийфосфата и частично до диаммонийфосфата) и гранулирование продукта. Влажные гранулы из аппарата АГ поступают в барабанную сушилку 3, где досушиваются топочными газами ($250\text{--}350^\circ\text{C}$), подаваемыми прямооток, до остаточной влажности 0,5–1,0%. Температура гранул продукта $75\text{--}90^\circ\text{C}$. Из сушильного барабана аммофос

поступает на классификацию в герметичный инерционный двухситный грохот 4, где происходит рассев аммофоса на три фракции: >4 , 1–4 и <1 мм. Крупная фракция аммофоса с верхней сетки поступает на дробление. Дробленый материал вместе с мелкой фракцией возвращают в качестве ретура в аммонизатор-гранулятор 2. Товарную фракцию аммофоса (1–4 мм) охлаждают в аппарате с кипящим слоем 6 и направляют на затаривание.

Газы, отходящие из аммонизатора-гранулятора, нейтрализаторов фосфорной кислоты и сушильного барабана, проходят очистку от пыли, аммиака и фтора. От пыли газы из сушильного барабана и охладителя очищают в циклонах, от аммиака и фтора – в абсорберах. Пыль из циклонов возвращают на гранулирование, стоки от абсорбции аммиака и фтора – в нейтрализаторы 1.

Недостаток аммофоса – несбалансированность по питательным элементам. Для сельского хозяйства необходимы сбалансированные удобрения, т. е. $N : P_2O_5 = 1 : 1$ или $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1 : 1$. Этого можно достичь введением в состав удобрительного продукта соединений необходимых элементов.

Наиболее распространены следующие виды удобрений на основе аммофоса:

– нитроаммофос – удобрение на основе аммофоса и аммиачной селитры; получают двумя путями: 1) в аммонизатор-гранулятор (рис. 2.3) вместе с частично нейтрализованным раствором подают плав аммиачной селитры; 2) совместная нейтрализация фосфорной и азотной кислот, т. е. кислоты предварительно смешиваются в определенном соотношении и далее нейтрализуются аммиаком в реакторах-нейтрализаторах;

– нитроаммофоска – тройное удобрение, состоящее из нитроаммофоса и хлористого калия; хлористый калий либо подают в аммонизатор-гранулятор вместе с ретуrom, либо он вводится перед грануляцией.

2.5. Производство азотных удобрений

К числу азотных удобрений относится жидкий и водный аммиак, сульфат, нитрат и фосфаты аммония, нитраты натрия и кальция, карбамид и их смеси. Все азотные удобрения хорошо

растворимы в воде, поэтому азот из них легко усваивается растениями. Сырьем для получения аммиачных, аммонийных и амидных удобрений является аммиак, для нитратных удобрений – азотная кислота.

2.5.1. Производство аммиака и азотной кислоты

В настоящее время основным промышленным способом синтеза *аммиака* является взаимодействие азота с водородом по реакции



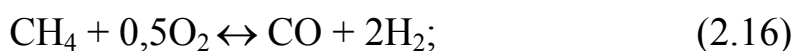
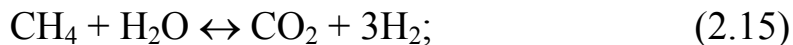
Исходным сырьем является азотоводородная смесь (АВС), получаемая путем конверсии природного газа, основным компонентом которого является метан.

Основные стадии конверсии:

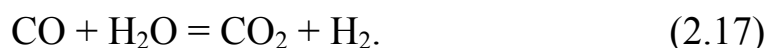
1) паровая конверсия природного газа:



2) паро-воздушная конверсия природного газа (состав воздуха: азот – 78,09 об. %, кислород – 20,95 об. % и др.):

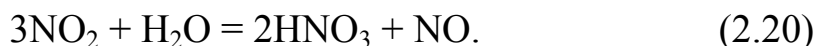


3) конверсия образовавшегося оксида углерода (CO):



Технологический газ, полученный в результате конверсии природного газа и оксида углерода (II) по описанной технологии, содержит в своем составе H_2 , CO_2 , CO , N_2 , CH_4 , H_2O . Газ используется в дальнейшем для синтеза аммиака, который осуществляется на железном катализаторе. Катализаторы синтеза аммиака легко отравляются кислородосодержащими соединениями, поэтому перед подачей на синтез аммиака конвертированный газ должен подвергаться тщательной очистке от всех кислородсодержащих соединений – CO_2 , CO , H_2O . Очистка газов осуществляется методом щелочной абсорбции. Соотношение чистых H_2 и N_2 в смеси, направляемой на синтез аммиака (реакция (2.13)), составляет 3 : 1.

В настоящее время единственным промышленным способом получения *азотной кислоты* является контактное окисление аммиака до оксида азота (II) с последующим окислением NO до NO_2 и абсорбцией NO_2 водой по следующим реакциям:



Реакция взаимодействия NO_2 с водой является окислительно-восстановительной и сопровождается выделением вторичного оксида азота (II), который возвращается на стадию окисления NO.

При окислении аммиака в зависимости от условий проведения процесса могут быть получены различные продукты – оксид азота (II) NO, оксид азота (I) N_2O или элементарный азот (N_2). Таким образом, для получения азотной кислоты необходимо создать условия, при которых протекла бы только реакция (2.18). Эта задача может быть решена путем подбора селективного катализатора. Наилучшим катализатором данного процесса является платина. На платиновом катализаторе при температурах 800–1000°C выход оксида азота (II) достигает 98–99% при времени контактирования $\approx 10^{-4}$ с.

При окислении аммиака на платиновом катализаторе в интервале температур 800–900°C в качестве основного продукта реакции образуется оксид азота (II) NO. Он не реагирует с водой, поэтому для получения азотной кислоты оксид азота (II) подвергают окислению кислородом до NO_2 по реакции (2.19). Достичь полного окисления NO до NO_2 очень трудно, поэтому для интенсификации данного процесса в промышленных условиях окисление NO проводят при температурах 30–50°C и при давлении 0,7–1,1 МПа.

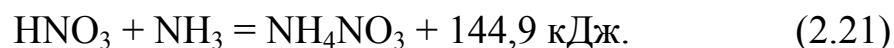
Образовавшиеся в результате окисления оксида азота (II) нитрозные газы содержат в своем составе NO_2 , N_2O_4 . Их подвергают переработке в азотную кислоту путем поглощения водой или водным раствором азотной кислоты (реакция (2.20)).

При этом на современных установках получают азотную кислоту с содержанием HNO_3 до 65%.

2.5.2. Производство аммонийной селитры

Нитрат аммония NH_4NO_3 (техническое название – аммиачная или аммонийная селитра) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, содержит 35% азота в аммонийной и нитратной формах и является безбалластным азотным удобрением.

Основной способ получения нитрата аммония – нейтрализация азотной кислоты аммиаком по реакции



Сырьем для получения аммонийной селитры является азотная кислота с концентрацией 47–60% и аммиак.

Стадии производства аммонийной селитры:

- 1) нейтрализация азотной кислоты аммиаком;
- 2) упаривание раствора до плава;
- 3) грануляция плава;
- 4) охлаждение гранул;
- 5) кондиционирование гранул;
- 6) очистка отходящих газов.

В результате нейтрализации образуются водные растворы нитрата аммония, которые для получения твердого продукта подвергаются выпарке.

В процессе нейтрализации выделяется большое количество тепла, которое используется для выпарки растворов. Количество выделяющегося тепла зависит от концентрации азотной кислоты. С увеличением концентрации азотной кислоты количество выделяющегося тепла на единицу объема раствора возрастает, что позволяет испарять большее количество воды и получать более концентрированные растворы аммонийной селитры.

Существуют различные технологические приемы, направленные на использование тепла нейтрализации. В распространенной технологической схеме (рис. 2.4) получения аммонийной селитры это достигается путем использования аппарата ИТН (использователь тепла нейтрализации). ИТН представляет собой аппарат, в котором, наряду с нейтрализацией, за счет использования тепла происходит кипение и упаривание раствора.

При нейтрализации 47–49%-ной азотной кислоты в аппарате ИТН получают раствор NH_4NO_3 с концентрацией 62–65%. При использовании 54–57%-ной HNO_3 концентрация раствора NH_4NO_3 возрастает до 72–80%, а при концентрации HNO_3 58–60% образуется раствор NH_4NO_3 с концентрацией 89–92%. При этом температура сокового пара составляет соответственно 120, 130 и 160°C. Это позволяет использовать соковый пар в качестве греющего агента при выпарке раствора NH_4NO_3 в вакуум-выпарных аппаратах, благодаря чему достигается двукратное использование теплоты нейтрализации для выпарки воды. Раствор, вытекающий из ИТН, донейтрализуют аммиаком в резервуарах с мешалками – донейтрализаторах. Далее раствор поступает на упарку в одноступенчатый выпарной аппарат, работающий под атмосферным давлением.

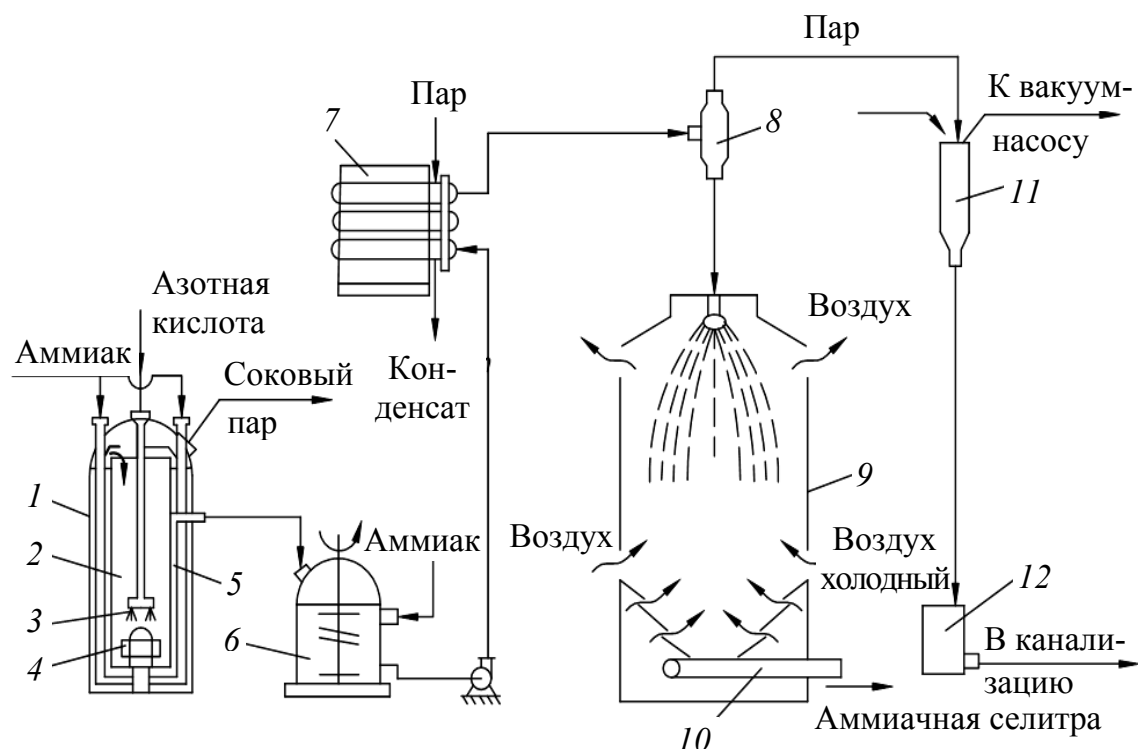


Рис. 2.4. Схема получения аммонийной селитры с применением аппарата ИТН:

1 – корпус нейтрализатора; 2 – внутренний цилиндр;
3 – устройство для распределения азотной кислоты; 4 – устройство для подачи аммиака; 5 – гидравлический затвор; 6 – донейтрализатор;
7 – выпарной аппарат второй ступени; 8 – сепаратор; 9 – грануляционная башня; 10 – транспортер; 11 – конденсатор; 12 – сборник.

Раствор концентрируют до концентрации 99,7–99,8% NH_4NO_3 .

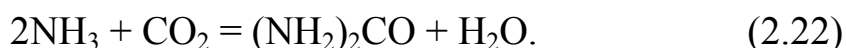
Плав гранулируют в грануляционной башне, где он разбрызгивается специальными разбрызгивателями. Снизу вентиляторами подается воздух. Высота падения гранул – 50–55 м. В полете аммонийная селитра охлаждается от 130 до 40–45°C. За счет этого происходит грануляция. Уходящий из башни воздух поступает на очистку от пыли аммиачной селитры и аммиака в тарельчатый скруббер, в качестве абсорбента используется циркуляционный раствор аммонийной селитры (20%-ный).

2.5.3. Производство карбамида

Карбамид (техническое название – мочевины) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – является самым концентрированным безбалластным азотным удобрением. Он содержит 46,6% азота, который легко усваивается растениями. Как удобрение карбамид имеет преимущества перед

нитратом аммония. Он содержит больше азота, не взрывоопасен, менее гигроскопичен, медленнее вымывается из почвы и не так сильно слеживается.

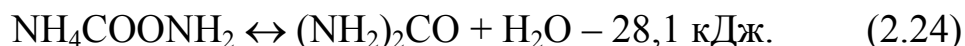
Единственным промышленным способом синтеза карбамида является способ, разработанный русским химиком А. И. Базаровым в 1868 г. Этот способ основан на взаимодействии диоксида углерода с аммиаком по реакции



Процесс синтеза карбамида состоит из двух стадий. Вначале из оксида углерода (IV) и аммиака образуется карбамат аммония по реакции



затем происходит его дегидратация:



Обе стадии процесса превращения аммиака и диоксида углерода в карбамид возможно и целесообразно проводить при одних и тех же условиях, в одном и том же аппарате.

Степень превращения CO_2 в карбамид зависит от температуры, давления, соотношения компонентов реакции, продолжительности процесса и некоторых других факторов.

При одновременном протекании обеих стадий синтеза карбамида теплота образования карбамата аммония компенсирует эндотермический эффект реакции его дегидратации и обеспечивает необходимый разогрев смеси до оптимальной температуры. Аммиак и диоксид углерода практически нацело и с большой скоростью превращаются в карбамат аммония. Реакция же дегидратации карбамата аммония, определяющая выход карбамида, обратима. В соответствии с принципом Ле Шателье, повышение температуры благоприятствует протеканию реакции дегидратации карбамата аммония, однако при этом возможно его разложение. Превращение карбамата в карбамид происходит в жидкой фазе. Поэтому процесс синтеза необходимо вести при высокой температуре и высоком давлении.

Большое значение для эффективности процесса синтеза карбамида имеет соотношение исходных реагентов. При стехиометрическом соотношении аммиака и двуокиси углерода степень

их превращения не превышает 45–55%. Если же вести процесс при 80–100%-ном избытке аммиака, то степень превращения может достигать 70–75%. Причина этого заключается в том, что избыточный аммиак, растворяясь в плаве, частично связывает воду, выделяющуюся при дегидратации карбамата аммония, благодаря чему равновесие реакции (2.22) сдвигается в сторону более полного превращения карбамата аммония в карбамид. Однако следует учитывать, что чем больше избыточного аммиака введено на стадии синтеза, тем большее его количество должно быть выделено из реакционной массы на последующих стадиях процесса и возвращено в цикл.

Оптимальные условия синтеза карбамида следующие:

- температура – 180–200°C;
- давление – 18–20 МПа;
- соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ – 2,5–4,5;
- время взаимодействия – 50–60 мин.

В этих условиях выход карбамида по CO_2 составляет 60–65%.

В связи с невозможностью полного превращения CO_2 и аммиака в карбамид за один цикл производство карбамида осуществляют по циклическим схемам. Плав, выходящий из колонны синтеза, содержит, кроме карбамида и воды, карбамат аммония, не превратившийся в карбамид, и избыточный аммиак. Во избежание потерь сырья эти компоненты плава необходимо отделить от водного раствора и вернуть в цикл синтеза.

Все промышленные способы разделения плава основаны на способности карбамата аммония при нагревании разлагаться с образованием газообразных аммиака и диоксида углерода. Отделение карбамида, полученного при синтезе, от непрореагировавших аммиака и диоксида углерода производят путем дистилляции плава при понижении его давления. Выделяющийся в процессе дистилляции реакционной смеси газ содержит аммиак, диоксид углерода и некоторое количество паров воды. Выделяющиеся газы могут быть сконденсированы с образованием углеаммонийных солей и возвращены в цикл. Раствор карбамида, полученный после дистилляции плава, далее подвергают выпариванию с последующей кристаллизацией и грануляцией продукта и его сушкой.

Основные стадии процесса производства карбамида:

- 1) синтез карбамида;

- 2) дистилляция плава, состоящего из воды, карбамата, карбамида, избыточного аммиака;
- 3) упаривание растворов карбамида;
- 4) гранулирование карбамида;
- 5) переработка газов дистилляции.

Современные процессы получения карбамида различаются, в основном, по методам использования непрореагировавших аммиака и диоксида углерода.

Известны технологические схемы получения карбамида из аммиака и диоксида углерода, применяемые в настоящее время и основанные на следующих процессах:

- процесс с частичным рециклом аммиака;
- процесс с отдельным возвратом в цикл аммиака и диоксида углерода, основанный на селективном извлечении одного из компонентов из газовой фазы;
- процесс с рециркуляцией раствора или суспензии углеаммонийных солей – так называемый жидкостный рецикл;
- процесс с рециркуляцией горячих газов;
- стриппинг-процесс, основой которого является дистилляция непревращенного в карбамид карбамата аммония при давлении синтеза из-за снижения парциального давления одного из продуктов разложения. Это достигается продувкой реакционного плава диоксидом углерода или аммиаком;
- интегральный процесс, основанный на объединении схем производства аммиака и карбамида.

Один из вариантов схем синтеза карбамида по стриппинг-процессу представлен на рис. 2.5.

Синтез карбамида осуществляют в реакторе при давлении 13 МПа и температуре 180–190°C. В реактор подают жидкий аммиак и плав карбамата аммония из конденсатора высокого давления. Время пребывания плава в колонне синтеза – 45–60 мин. Соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ составляет 2,8 : 1 : (0,3–0,4). При этом выход карбамида по $\text{CO}_2 \approx 60\%$. Образовавшийся плав карбамида стекает в стриппер, представляющий собой теплообменник, обогреваемый паром. В нижнюю часть стриппера компрессором подают углекислый газ под давлением 13 МПа. При встречном движении потоков углекислый газ захватывает аммиак и выносит его в конденсатор высокого давления, куда подают раствор углеаммонийных солей из конденсатора низкого давления. Происходит

экзотермическая реакция взаимодействия аммиака с CO_2 с образованием карбамата аммония при температуре $180\text{--}185^\circ\text{C}$. Образовавшийся плав карбамата аммония возвращают в колонну синтеза.

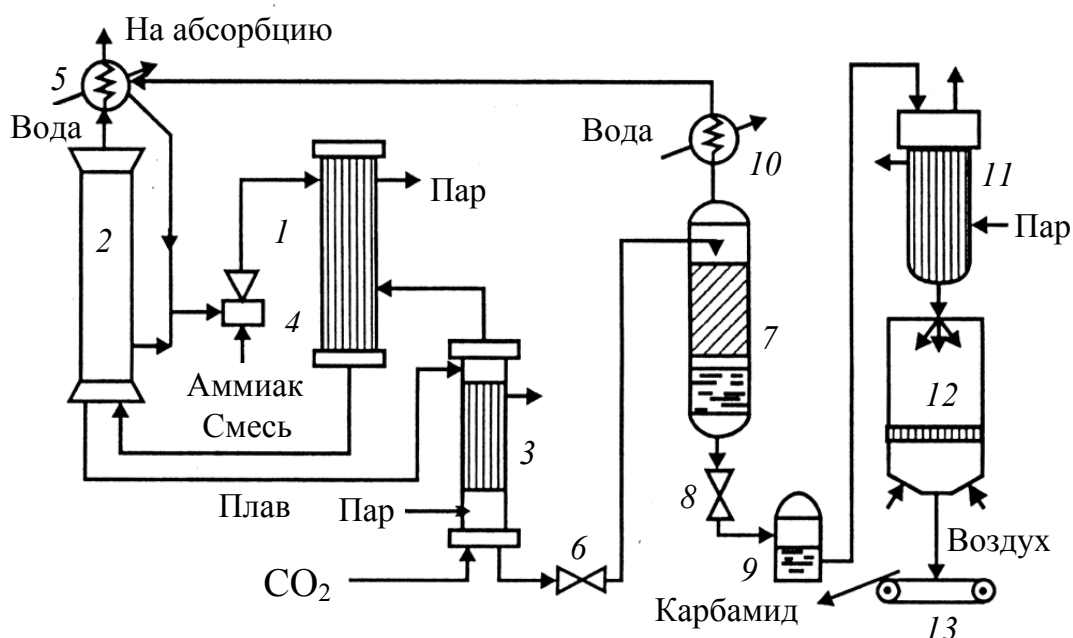


Рис. 2.5. Схема синтеза карбамида по стриппинг-процессу:
 1 – конденсатор высокого давления; 2 – колонна синтеза;
 3 – отдувочная колонна (стриппер); 4 – инжектор; 5 – скруббер;
 6, 8 – редукторы; 7 – ректификационная колонна; 9 – сборник раствора;
 10 – холодильник-конденсатор; 11 – выпарной аппарат;
 12 – гранулятор; 13 – транспортер

В результате синтеза и двухступенчатой дистилляции плава образуется водный раствор карбамида с концентрацией $74\text{--}76\%$. Для получения готового продукта раствор карбамида подвергают выпарке с получением плава, содержащего $99,7\text{--}99,8\%$ карбамида, с последующей грануляцией плава в грануляционных башнях. Процесс гранулирования плава карбамида полностью аналогичен гранулированию плава аммонийной селитры.

2.6. Производство хлористого калия

Основным калийным удобрением, обеспечивающим свыше 95% потребностей сельского хозяйства, является хлорид калия – безбалластное удобрение, содержащее $63,1\%$ калия в пересчете на K_2O .

Хлористый калий получают главным образом из сильвинита: руды, состоящей из смеси минералов – сильвина KCl и галита NaCl .

Старобинское месторождение калийных солей в Республике Беларусь представлено сильвинитами с небольшой примесью карналлита. В руде содержится 26–29% KCl и 4–12% нерастворимых глинистых веществ.

Переработку сильвинита на хлористый калий осуществляют:

- методом растворения и отдельной кристаллизации (галургический метод);
- путем флотационного обогащения руды;
- комбинацией флотационного обогащения с растворением и кристаллизацией мелких фракций руды.

2.6.1. Получение хлористого калия методом флотации

Флотационный метод обогащения базируется на различной смачиваемости поверхности минералов водой. Смачиваемость поверхности твердого тела при соприкосновении трех фаз (Т, Г, Ж) характеризуется величиной равновесного краевого угла, под которым понимают угол, образованный поверхностью раздела двух фаз с поверхностью третьей. Жидкость образует с несмачиваемой частицей тупой угол, а со смачиваемой – острый. Силы поверхностного натяжения стремятся выровнять уровень жидкости, в результате чего несмачиваемая (гидрофобная) частичка выталкивается из жидкости (всплывает), а смачиваемая (гидрофильная) погружается в жидкость (тонет).

Процесс флотации осуществляется в перемешиваемой водной минеральной суспензии (флотационной пульпе), в которую вводят пузырьки воздуха. При этом гидрофобные частицы минералов при соприкосновении с пузырьками воздуха прилипают к ним и всплывают на поверхность пульпы, образуя слой минерализованной пены, которая самотеком или принудительно с помощью специальных гребков выделяется во флотационный пенный продукт. Гидрофильные минералы остаются в объеме флотационной пульпы, образуя камерный продукт.

Обычно в пенный продукт переводят полезный минерал, его называют концентратом, а в камерном продукте сосредотачивается пустая порода, его называют хвостами (отходами).

Однако большинство природных минералов хорошо смачиваются водой, поэтому без специальной обработки разделить их

методом флотации практически невозможно. Для регулирования поверхностных свойств минералов их обрабатывают специальными реагентами (флотационные реагенты), которые избирательно адсорбируются на поверхности отдельных минералов и делают их гидрофобными. Они обеспечивают высокую избирательность и эффективность процесса флотации и делают флотационный метод обогащения универсальным. Без применения флотационных реагентов флотация практически невозможна.

В зависимости от назначения флотационные реагенты подразделяются на три группы: собиратели, или коллекторы; пенообразователи; регуляторы.

К собирателям (коллекторам) относятся органические соединения, которые избирательно абсорбируются на поверхности минералов и делают ее гидрофобной. Тем самым создаются условия для прилипания гидрофобизированных минералов к воздушным пузырькам, которые выносят их на поверхность флотационной пульпы.

Пенообразователи увеличивают устойчивость флотационной пены. В качестве пенообразователей используются поверхностно-активные вещества, которые адсорбируются на поверхности раздела вода – воздух и способствуют сохранению воздушных пузырьков в дисперсном состоянии, препятствуя их коалесценции, т. е. слиянию пузырьков друг с другом.

Основным назначением регуляторов является регулирование действия собирателей на частицы минералов с целью повышения избирательности флотационного процесса. В присутствии регуляторов собиратель гидрофобизирует лишь те минералы, которые должны переходить в пену. По принципу действия на минералы регуляторы подразделяются на два класса: активаторы и депрессоры (или подавители). К активаторам относятся такие вещества, которые взаимодействуют с поверхностью определенного минерала и способствуют более прочному закреплению собирателей, т. е. активируют действие собирателей и тем самым улучшают результаты флотации. Депрессоры, наоборот, ухудшают закрепление собирателей на поверхности минералов и снижают флотируемость тех минералов, извлечение которых в пенный продукт нежелательно.

Процесс флотационного обогащения руды складывается из следующих стадий:

- 1) дробление руды;
- 2) измельчение руды;

- 3) обработка пульпы флотационными реагентами;
- 4) флотация;
- 5) обезвоживание концентрата и хвостов;
- 6) сушка концентрата.

Эффективность флотационного процесса зависит от многих факторов – минералогического состава руды, гранулометрического состава твердой фазы, плотности и температуры пульпы, состава воды, реагентного режима, конструкции флотомашин, схемы флотации и др.

Процесс переработки сильвинитовой руды флотационным способом состоит из подготовительных, основных и вспомогательных операций.

Структурная схема производства хлористого калия флотационным способом представлена на рис. 2.6.

Целью подготовительных операций является подготовка руды к обогащению и включает следующие стадии процесса:

- дробление сильвинитовой руды;
- измельчение дробленой руды и классификация;
- обесшламливание.

Важнейшим фактором, определяющим эффективность флотационного обогащения, является крупность исходного материала и степень раскрытия сростков.

Для разделения минералов при флотации должны быть разрушены сростки различных минералов, т. е. минералы должны быть «раскрыты», что достигается измельчением руды. Целью измельчения является разделение сростков отдельных минералов и доведение крупности частиц до таких размеров, при которых достигается прочное закрепление частиц на воздушных пузырьках.

Оптимальная степень измельчения руды перед флотацией должна обеспечивать:

- полное раскрытие сростков минералов для получения концентрированных концентратов и отвальных хвостов;
- отсутствие крупных частиц, флотация которых невозможна из-за их больших размеров;
- минимальное количество тонких шламов, так как они ухудшают флотацию.

Флотация сильвина имеет особенности, которые заключаются в наличии тонкодисперсной вкрапленности глинистых минералов. Глинистые шламы негативно влияют на процесс флотации.

Для устранения этого осуществляют обесшламливание руды, которое включает механическое (осуществляется в классификаторах, гидроциклонах и гидросепараторах) и флотационное обесшламливание.

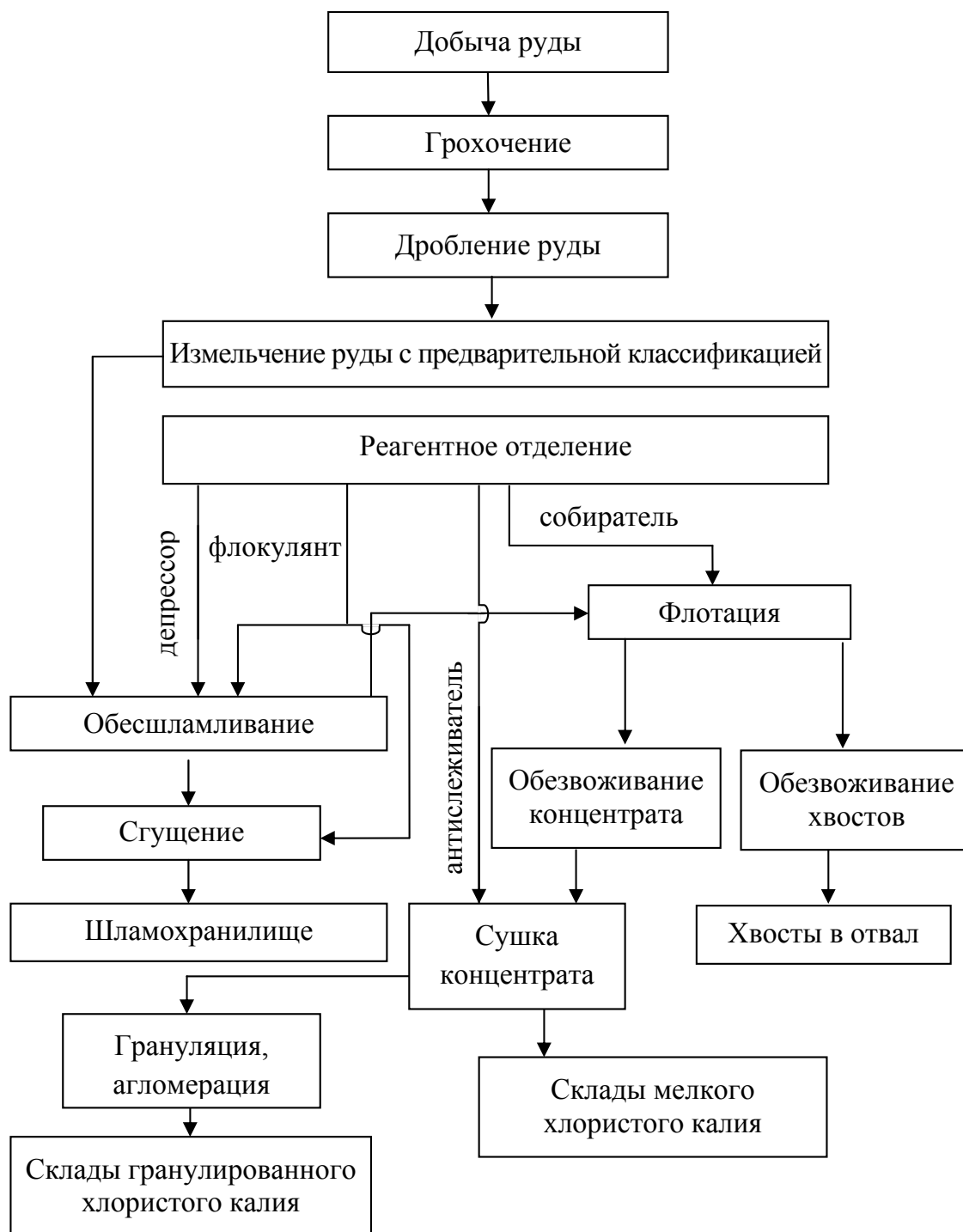


Рис. 2.6. Структурная схема производства хлористого калия флотационным способом

В практических условиях за одну операцию флотации, как правило, не удастся получить готовый кондиционный концентрат и отвальные хвосты. Это связано с тем, что флотационные свойства минералов часто бывают довольно близкими, из-за чего невозможно добиться высокой избирательности процесса. Поэтому для полного разделения минералов приходится применять несколько операций флотации с подачей отдельных продуктов из одной операции в другую.

Вспомогательные операции обеспечивают нормальное ведение процесса и подготовку руды к ее обогащению. К вспомогательным операциям относятся:

- сгущение и обезвоживание хвостов флотации;
- обезвоживание концентрата;
- сгущение шламов;
- сушка хлористого калия;
- приготовление реагентов;
- гранулирование;
- складирование отходов производства.

Операции сгущения и обезвоживания хвостов флотации применяются для снижения влаги в отвальных хвостах, с целью уменьшения затрат на подачу хвостов в солеотвал и уменьшения площади солеотвала.

Обезвоживание продуктов обогащения проводится для снижения влаги с целью улучшения качества хлористого калия. В результате обезвоживания концентрата получают влажный хлористый калий, который подается в отделение сушки.

Сушка является последней стадией обезвоживания. Сушка концентрата осуществляется в аппаратах «кипящего слоя». В качестве теплоносителя используются топочные газы, получаемые при сжигании топлива.

Высушенный хлористый калий с содержанием KCl 95% и массовой долей воды 0,5–1,0% подается в отделение грануляции для получения гранулированного продукта.

2.6.2. Галургический способ производства хлористого калия

Это метод избирательного растворения и раздельной кристаллизации. Основан на различии температурных коэффициентов растворимости хлоридов калия и натрия при их совместном присутствии, т. е. в системе « $KCl - NaCl - H_2O$ ».

Процесс растворения ведут при 90–100°C с последующим охлаждением раствора до 20–25°C. В растворах, насыщенных обеими солями, с повышением температуры от 20–25 до 90–100°C растворимость KCl возрастает, а NaCl – уменьшается. При охлаждении такого горячего раствора будет кристаллизоваться только KCl, а NaCl останется в растворе. Это свойство системы «KCl – NaCl – H₂O» используется в циклическом процессе получения KCl из сильвинита.

При последующем нагревании жидкая фаза (маточный щелок), остающаяся после кристаллизации хлорида калия, становится насыщенной относительно хлорида натрия и ненасыщенной относительно хлорида калия. При соприкосновении такого раствора с сильвинитовой рудой будет происходить растворение из руды хлорида калия и насыщение раствора по KCl, а также частичная кристаллизация тонкодисперсного NaCl с образованием так называемого солевого шлама. Ход процесса осложняется наличием в руде глинистого шлама. Наличие глинистого и солевого шлама отрицательно сказывается на технологическом процессе и качестве продукта, поэтому необходимой является стадия очистки насыщенного раствора от шламов (стадия осветления щелока).

Структурная схема производства хлористого калия галургическим способом представлена на рис. 2.7.

Процесс галургического извлечения хлорида калия из сильвинита включает шесть основных стадий:

- 1) дробление сильвинитовой руды;
- 2) выщелачивание хлорида калия из сильвинита горячим оборотным раствором (маточным щелоком);
- 3) отделение горячего щелока от твердой фазы (солевого и глинистого шламов) и его осветление;
- 4) охлаждение раствора и кристаллизация из него хлорида калия;
- 5) сушка хлорида калия;
- 6) нагревание оборотного раствора и возвращение его на стадию выщелачивания сильвинита.

Дробленая сильвинитовая руда поступает на растворение (выщелачивание) в шнековый растворитель.

Следующей стадией является стадия осветления щелока, которая предназначена для выделения из крепкого щелока солевого и глинистого шламов. Обычно для этого используются многокорпусные отстойники.

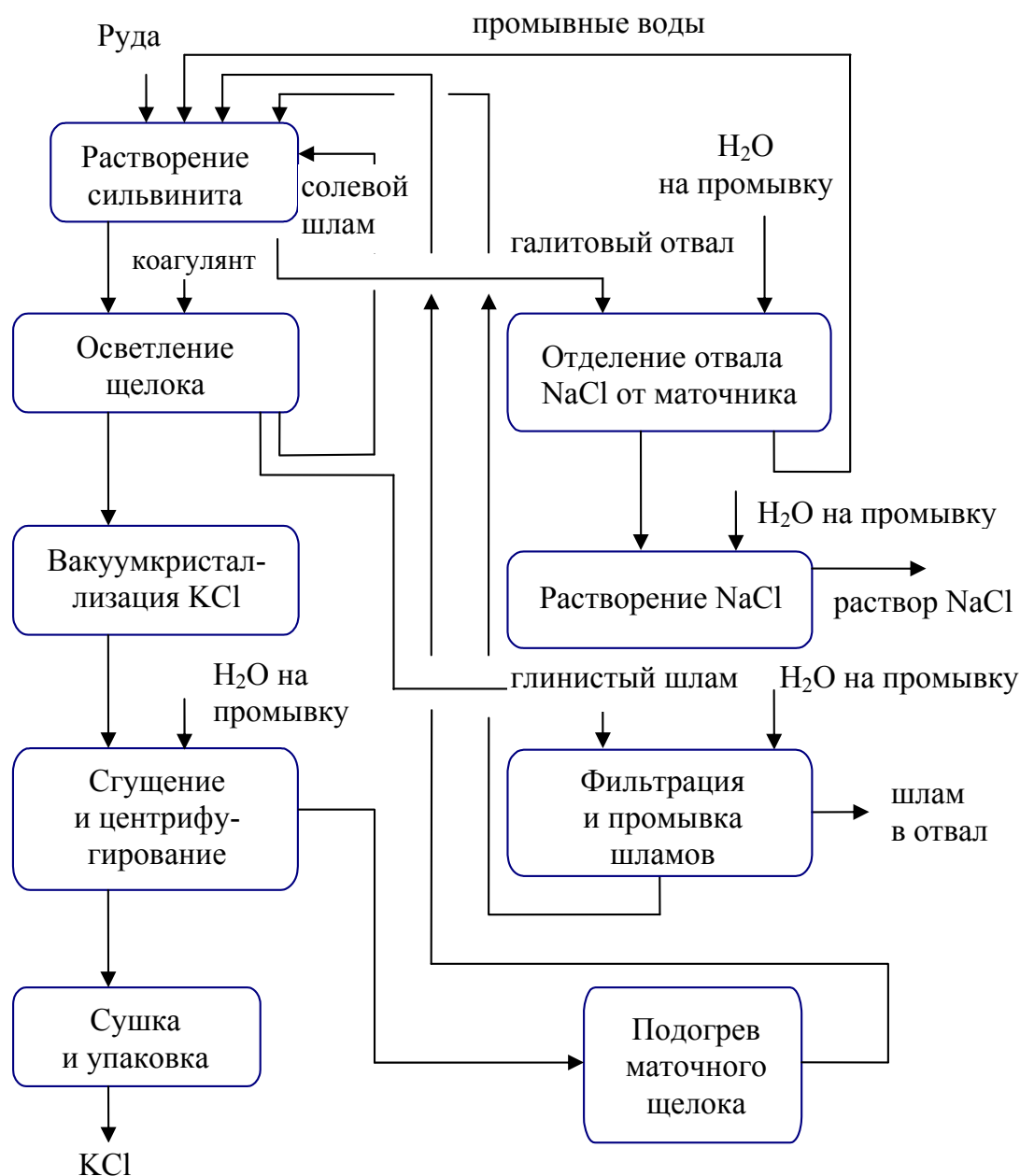
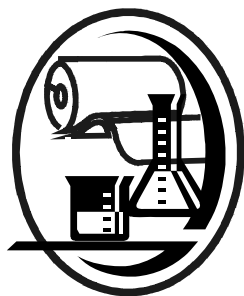


Рис. 2.7. Структурная схема производства хлористого калия галургическим способом

В производстве хлорида калия стадия упарки и кристаллизации осуществляется в вакуум-кристаллизационной установке (ВКУ), которая представляет собой последовательно соединенные вакуум-кристаллизаторы. Здесь важно получить максимальный выход крупных кристаллов, что облегчает проведение последующих стадий (центрифугирования, сушки). Кроме того, крупнокристаллический хлорид калия обладает лучшими физико-механическими

свойствами по сравнению с мелкокристаллическим. Для получения крупных кристаллов необходимо медленное охлаждение, что и достигается использованием многокорпусной ВКУ, так как температура постепенно понижается от аппарата к аппарату.

После ВКУ суспензию кристаллов хлорида калия в маточном растворе подают на сгущение в сгуститель. Сгущенная суспензия поступает в центрифугу, после которой кристаллы хлорида калия влажностью 5–7% направляют на сушку. В настоящее время для сушки хлорида калия используют аппараты двух типов: барабанные сушилки и сушилки с кипящим слоем. Высушенный продукт содержит 0,5–1,0% влаги и до 95–98% KCl.



Глава 3

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ

3.1. Основные направления химической переработки древесины

Лес – национальное богатство Республики Беларусь. Треть территории нашей республики покрыта лесами. Как источник сырья для различных отраслей промышленности древесина известна очень давно. Ее использовали в качестве топлива и строительного материала. Постепенно возрастало ее значение как химического сырья. Из древесины получали уголь, используемый в металлургии, смолу и деготь для смоления канатов и деревянных судов.

По мере развития химии и химической технологии древесина приобретает все большую значимость в качестве сырья для химической переработки. В настоящее время древесина является одним из перспективных современных видов возобновляемого сырья. Ее широко используют в производстве пиломатериалов, фанеры, древесно-стружечных (ДСП) и древесноволокнистых плит (ДВП). И, наконец, древесина – основное сырье для производства целлюлозы, бумаги, волокон, пленок и других ценных продуктов.

Существовавшее до недавнего времени представление о неисчерпаемости природных ресурсов и несбалансированное их использование привело к значительному снижению запасов леса. В связи с этим перед промышленностью возрастает ответственность за обоснованное, рациональное и комплексное использование древесного сырья.

Химическая переработка древесины включает четыре основных направления производства:

- целлюлозно-бумажное;
- гидролизное;

- лесохимическое;
- производство древесных плит и пластиков.

Первое место по количеству потребляемой древесины и вырабатываемой из нее продукции принадлежит **целлюлозно-бумажной промышленности**. Ее основу составляет получение из древесины волокнистых полуфабрикатов: древесной массы, полуцеллюлозы и целлюлозы.

Древесная масса – продукт механического разделения древесины на волокна – является одним из самых дешевых полуфабрикатов для бумаги и картона. В промышленности вырабатывается белая, бурая и химическая древесная масса. Белая древесная масса – главная составляющая часть газетной бумаги.

Древесную массу вырабатывают из *балансов* (технологическая древесина для целлюлозного производства) на дефибрерах. Древесину истирают абразивной поверхностью быстровращающегося дефибрерного камня, являющегося основным рабочим органом дефибрера.

Древесную массу из *щепы* получают истиранием ее между вращающимися дисками рафинера в присутствии воды. В результате такого воздействия древесина разделяется на тончайшие нити – фибриллы.

Все способы получения целлюлозы и полуцеллюлозы из древесины основаны на ее делигнификации – удалении лигнина. Древесную щепу подвергают варке, т. е. химической обработке растворами химических реагентов при повышенной температуре и давлении. В зависимости от вида используемого раствора способы производства целлюлозы делятся на *щелочные* (натронный и сульфатный) и *кислотные* (сульфитный и его многочисленные модификации). В процессе варки нецеллюлозные компоненты – гемицеллюлозы, лигнин и экстрактивные вещества – переходят в раствор, называемый сульфатным или сульфитным щелоком. По окончании варки целлюлозную массу отделяют от щелока, промывают, очищают от примесей, высушивают и получают товарную целлюлозу.

Сульфатный щелок подвергают регенерации. Сульфитный щелок перерабатывают биохимическим методом, получая этиловый спирт, дрожжи и лигносульфонаты.

Гидролизная промышленность основана на реакции расщепления полисахаридов древесины до моносахаридов. Моносахариды

могут выпускаться как товарные продукты (например, глюкоза и ксилоза), но чаще растворы моносахаров после подготовки подвергаются биохимической переработке с получением этилового спирта, белковых кормовых дрожжей или химической переработке с получением фурфурола, ксилита.

Гидролиз измельченной древесины осуществляют в гидролиз-аппаратах при давлении 0,8–1,6 МПа. В гидролиз-аппарат загружают опилки и/или щепу, обрабатывают 0,5–0,8%-ным раствором серной кислоты при температуре 150–190°C. Режим обработки зависит от вида сырья и получаемой продукции. Образовавшийся кислый раствор моносахаров, *гидролизат*, выводят из аппарата и направляют на дальнейшую переработку. Оставшийся в гидролиз-аппарате сильно измененный технический гидролизный лигнин промывают горячей водой и остаточным давлением выгружают (выстреливают) в циклон. Гидролизат нейтрализуют, очищают, охлаждают и полученный субстрат (сусло) направляют на переработку.

В процессе гидролиза под воздействием кислой среды и температуры наряду с образованием моносахаридов происходят побочные реакции распада моносахаров с образованием фурфурола. Фурфуролсодержащие конденсаты направляют на ректификацию для выделения и очистки фурфурола, который применяется в различных отраслях народного хозяйства и является ценным сырьем для химической переработки.

Лесохимическая промышленность объединяет несколько производств, отличающихся большим разнообразием выпускаемой продукции.

Лесохимия делится на два главных направления:

– первое – технология экстрактивных веществ, включающая:

канифольно-терпентинное производство;

канифольно-экстракционное производство;

дубильно-экстрактовое производство;

– второе – основано на глубоком разложении древесины при нагревании, при котором используются все вещества древесины.

Канифольно-скипидарное производство позволяет получать канифоль и скипидар, которые используют в лакокрасочной, шинной, бумажной, парфюмерной, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Термическое разложение древесины может осуществляться без доступа воздуха (сухая перегонка, смолокурение, углежжение) или при ограниченном доступе воздуха (газификация).

Пиролиз (сухая перегонка) древесины позволяет получать древесный уголь, метиловый спирт, уксусную пищевую кислоту, фенольные смолы и др.

Новое направление в лесохимии – использование живых элементов дерева – возникло на базе переработки практически неиспользуемой древесной зелени. Получаемая из хвои хлорофиллокаротиновая паста и другие препараты (эфирные масла, хвойный натуральный экстракт, хвойный воск, хлорофиллин натрия, концентрат провитаминный, паста бальзамическая и др.) используются в медицине и парфюмерии.

С производством витаминной муки из древесной зелени – кормового средства для животноводства – связывают перспективу рациональной утилизации огромного количества веток, хвои и листьев.

В последнее время особенно быстро развивается четвертое направление химической переработки древесины – **производство древесных плит и пластиков**. Древесные пластики – это материалы, в которых в качестве связующих веществ для опилок, стружки, шпона или бумаги используются смолы (фенолоформальдегидные и др.) или другие связующие. Основную массу древесных пластиков составляют ДСП и ДВП. Они находят широкое применение в строительстве зданий, а также в машино-, судо- и автомобилестроении и т. д. Это направление химической переработки древесины позволяет эффективно использовать древесные отходы. Производство 1 м³ ДВП позволяет сэкономить 7 м³ деловой древесины.

Для осуществления задачи комплексной переработки древесины необходимо создавать лесопромышленные комплексы. На таких предприятиях древесина подвергается переработке на лесоматериалы, целлюлозу, фанеру, плиты, дрожжи, химические продукты и т. д. При этом используются все древесные отходы – опилки, стружка, ветви, пни, кора, отходы химической переработки щелока, целлолигнин, лигнин и др. Кроме того, может быть осуществлено замкнутое водоиспользование и таким образом создана экологически чистая технология химической переработки древесины.

3.2. Характеристика древесного сырья для химической переработки

3.2.1. Характеристика отходов лесозаготовок и деревообработки

Для химической переработки может применяться низкокачественное сырье, в том числе отходы лесозаготовок, лесопиления и деревообработки.

Важное значение для химической переработки имеет растительная биомасса, продуцируемая в лесах. Это в основном отходы лесопиления и деревообработки, а также низкокачественная стволовая древесина, непригодная для механической переработки. Выпуск лесопроductии постоянно возрастает, поэтому необходимо рационально использовать лесосырьевые ресурсы.

В этой связи перед промышленностью стоит задача комплексной переработки древесного сырья, которая должна обеспечить полную переработку древесины и максимальную утилизацию отходов производства.

Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, образующихся в процессе производства основной продукции и утратившие частично или полностью свою потребительскую стоимость. Для лесохимической промышленности сырьем является древесина, продукт жизнедеятельности дерева – живица, и сосновый пневый осмол.

Использование древесины характеризуется следующим образом. Если принять количество заготавливаемой древесины за 100%, то количество сучьев и вершин составляет 6–20%, пней и корней – 11–30%, коры – 12–15% по отношению к массе неокоренной стволовой древесины, вырезок откамлевых и теряемых при трелевке хлыстов и бревен – 6–7%, отходов в виде горбылей, срезов, оторцовок, опилок, стружек, образовавшихся при переработке деловой древесины, – 25–32%.

К кусковым отходам лесопиления и деревообработки относятся горбыли, рейки, отрезки бревен и пиломатериалов. Горбыль – это отпиленная периферийная часть бревна. Рейки получают при обрезке и раскросе пиломатериалов по ширине, отрезки – при поперечном раскросе.

К мягким отходам относятся опилки, стружка и шлифовальная древесная пыль.

К отходам лесозаготовок, образующихся на лесосеках, относятся малоценная древесина (маломерная древесина, здоровый ва-лежник, обломки стволов), отходы кроны (сучья, ветки, вершины, древесная зелень), а также пни и корни.

К перспективным видам растительного сырья можно отнести древесно-кустарниковую растительность. В Республике Беларусь она занимает 500 тыс. га и содержит около 10 млн. м³ древесной биомассы.

Если отходы могут использоваться в качестве сырья для последующей переработки, их рассматривают как вторичные материальные ресурсы. Все ресурсы древесных отходов подразделяют на потенциальные, реальные и экономически доступные источники сырья.

Потенциальные ресурсы сырья включают все отходы и потери при заготовке леса и переработке древесины.

Реальные ресурсы – это потенциальные ресурсы за вычетом потерь при заготовке, транспортировке, хранении и переработке.

Экономически доступные ресурсы – древесные отходы, которые могут быть переработаны в конечные продукты с надлежащим экономическим эффектом.

Экономически доступных отходов значительно меньше потенциальных и реальных ресурсов этого сырья.

Обеспечение заводов по химической переработке древесины разного рода отходами, образующимися при заготовке и переработке древесины, сопряжено с трудностями, обусловленными территориальной рассредоточенностью лесоперерабатывающих предприятий, т. е. возрастают транспортные расходы. Транспортировка отходов экономически выгодна на расстоянии до 100 км.

3.2.2. Физико-химические свойства древесины

На скорость процессов химической переработки древесины, состав промежуточных и конечных продуктов оказывают влияние химический состав сырья, его физическая структура, плотность, гранулометрический состав и другие технологические свойства.

Древесина по своей структуре является неоднородным веществом, что связано с различием строения анатомических элементов

растительной ткани. Более сложное строение имеет древесина лиственных пород.

Растительное сырье – это совокупность клеточных оболочек, связанных между собой межклеточным веществом. Внутри полости отмерших клеток в сырье заполнены воздухом или водой. Вариации в размерах трахеид и древесных волокон оказывают влияние на плотность древесины, которая является показателем ее качества.

Плотность древесины (кг/м^3) является основным показателем качества и количества древесины.

Плотность – это масса древесины в единице объема, т. е. объемная масса древесины.

Плотность древесного вещества (без пор и пустот) не зависит от породы древесины и в среднем составляет 1540 кг/м^3 (плотность целлюлозы – 1580 кг/м^3 , лигнина – $1380\text{--}1410 \text{ кг/м}^3$).

Плотность клеточных стенок зависит от породы древесины, так как объем микропор в клеточных стенках неодинаковый. Плотность клеточных стенок – $980\text{--}1320 \text{ кг/м}^3$ (для сосны – 1290 кг/м^3 , для тополя – 980 кг/м^3).

Плотность влажной древесины – это отношение массы влажной древесины к ее объему. Она выше плотности сухой древесины, но масса древесного вещества меньше, чем в сухой.

Влажность древесины может быть охарактеризована значением относительной и абсолютной влажности. *Относительная влажность* – это выраженное в процентах отношение массы влаги, содержащейся в древесине, к массе влажной древесины. *Абсолютная влажность* – это выраженное в процентах отношение массы влаги, содержащейся в древесине, к массе абсолютно-сухой древесины.

Основной учетной единицей древесного сырья на складе являются плотные метры кубические. Геометрический объем куч складываемого древесного сырья (*насыпной объем*) измеряется в складочных кубометрах. Для перевода складочных кубометров (скл. м^3) в кубометры плотной древесины (пл. м^3) пользуются коэффициентом полндревесности $K_{\text{п}}$. *Коэффициент полндревесности* выражает относительное содержание плотной древесины в геометрическом объеме складываемого сырья. Коэффициент полндревесности для щепы – 0,36, горбыля крупного – 0,53, рейки в наброс – 0,36, торцовки – 0,60, стружки (в куче) – 0,20.

Насыпная плотность (насыпная масса) – масса сырья в единице геометрического объема складываемого сырья (кг/м^3). При повышении влажности насыпная плотность возрастает.

Удельный объем сырья – это объем, занимаемый древесным сырьем массой 1 кг.

3.2.3. Химический состав древесины, общая характеристика основных компонентов

Химический состав древесины зависит от многих факторов и определяет тип производства и вид выпускаемой продукции. Одним из важнейших факторов является порода древесины. По химическому составу очень сильно отличаются древесина хвойных и лиственных пород.

Основные компоненты древесины – высокомолекулярные вещества: полисахариды (углеводы) – 65–70%, лигнин – 18–30%. К полисахаридам древесины относятся целлюлоза и гемицеллюлозы (полиозы). Эти компоненты присутствуют во всех видах растительных материалов. Низкомолекулярные компоненты древесины – экстрактивные и минеральные вещества – присутствуют в небольших количествах и по природе и по количеству зависят от породы древесины. Относительное содержание и химический состав полиоз, лигнина и экстрактивных веществ в древесине хвойных и лиственных пород различно, тогда как содержание целлюлозы и ее химическое строение примерно одинаково во всех видах растительного сырья.

Целлюлоза – главный компонент древесины как хвойных, так и лиственных пород, занимает примерно половину от ее массы. Это линейный полимер с высокой молекулярной массой, построенный исключительно из остатков ангидро- β -D-глюкопиранозы, соединенных между собой 1-4-гликозидной связью.

Благодаря своим химическим и физическим свойствам, а также надмолекулярной структуре она выполняет функцию основного структурного компонента клеточных стенок растений.

Полиозы (гемицеллюлозы) тесно связаны с целлюлозой в клеточной стенке. Основными составными звеньями полиоз являются пять нейтральных сахаров: гексозы (глюкоза, манноза, галактоза) и пентозы (ксилоза и арабиноза).

Присутствует в некоторых растительных материалах фруктоза (кетосахар). Некоторые полиозы имеют звенья уроновых кислот.

Молекулярные цепи полиоз намного короче цепей целлюлозы, они часто разветвлены, в них входят заместители.

Древесина лиственных пород содержит больше полиоз, чем древесина хвойных, и состав полиоз различен. Древесина лиственных пород относится к пентозансодержащему сырью. В состав полиоз лиственных пород в больших количествах входят ксиланы и арабинаны (22–26% от массы древесины). В хвойной древесине в основном присутствуют гексозаны (маннан, галактан, глюкомоннан).

Лигнин – третий высокомолекулярный компонент древесины. Это ароматический полимер, макромолекулы которого построены из фенилпропановых структурных единиц, соединенных между собой углерод-углеродными и простыми эфирными связями.

В лиственных породах в лигнине больше содержится метоксильных групп, он более дисперсен. Лигнин содержится в сложной срединной пластинке и во вторичной клеточной стенке. Он проникает между фибриллами целлюлозы и тем самым упрочняет клеточную стенку.

В малых количествах находится в древесине крахмал и пектиновые вещества. В паренхимных клетках в небольших количествах содержатся белки, в наддревесных частях ствола – камбий и внутренний слой корки.

Низкомолекулярные вещества древесины находятся в незначительных количествах (несколько процентов), но они оказывают большое влияние на ее свойства, в том числе и на технологические. Низкомолекулярные вещества принадлежат к самым разнообразными классам химических соединений. Наиболее простая классификация заключается в их разделении на органические и неорганические вещества. Органические вещества называются экстрактивными, неорганическая часть (минеральные вещества) определяется в виде золы.

Экстрактивные вещества классифицируют на основе растворения их в воде, органических растворителях и отгоняемости их с водяным паром (смоляные кислоты, терпены, таниды).

В состав древесины входят ароматические (фенольные) соединения. Наибольшее значение имеют таниды (дубильные вещества). Они подразделяются на гидролизуемые (танины) и конденсированные (флоботаниды). Из других фенольных веществ в состав их входят стильбены, лигнаны, флаваноиды и их производные.

Терпены – группа природных веществ. Их строение можно вывести исходя из формулы изопрена. Из двух и более изопреновых единиц построены молекулы моно-, сескви- (полуторные), ди-, три- и политерпенов.

Алифатические кислоты: в древесине содержатся насыщенные и ненасыщенные высшие жирные кислоты, главным образом в виде эфиров с глицерином (жиры и масла) или с высшими спиртами (воски). С полиозами в виде сложноэфирных групп связана уксусная кислота. Встречаются дикарбоновые кислоты и гидроксикислоты, в основном в виде кальциевых солей.

Большинство алифатических спиртов присутствуют в древесине как комплекс сложных эфиров, а ароматические стерины, относящиеся к стероидам, в основном в виде гликозидов.

Неорганические вещества – это в основном соли калия, кальция и магния.

В древесине в ничтожных количествах присутствуют моно- и дисахариды. Их доля выше в живых клетках камбия и внутренних слоях коры.

3.2.4. Подготовка древесного сырья для химической переработки

Подготовка древесного сырья на предприятии является важной составной частью единого технологического процесса, так как от качества сырья во многом зависят основные показатели работы завода. Сырьевой цех предприятия должен обеспечить запасы сырья, необходимые для ритмичной и стабильной работы предприятия.

В зависимости от местоположения источников сырья для доставки его на предприятия применяют различные виды транспорта. При непосредственной близости лесопильно-перерабатывающего предприятия опилки и технологическая щепа подаются ленточными транспортерами, конвейерами или пневмотранспортом. При расположении источника сырья до 100 км опилки, технологическая щепа и кусковые отходы перевозятся автотранспортом. Перевозка сырья на большие расстояния (более 100 км) осуществляется железнодорожным транспортом.

Круглые лесоматериалы перевозят на специализированных железнодорожных платформах.

При перевозке сырья на дальние расстояния наиболее экономичным является водный транспорт. Перевозят щепу и опилки

на баржах вместимостью 200–300 м³. Круглый лес сплавляют в плотах.

Для механизации работ на складах сырья используют различные подъемно-транспортные механизмы: продольные и поперечные лесотранспортеры. При штабелевке бревен применяют мостовые, консольно-козловые, портовые и башенные краны. Краны с грейферными захватами применяют для перемещения длинномерной и короткомерной древесины, а также для измельченного сырья.

При неравномерной поставке организуют открытое хранение сырья на складе. Длинномерную древесину хранят в штабелях размером 10–15 м, короткомерную и измельченную – в кучах. При открытом хранении измельченного сырья площадка для хранения должна быть забетонирована и оснащена дренажными канавами для отвода ливневых и грунтовых вод. Максимальная допустимая длительность хранения сырья в кучах – до 9 месяцев.

Потери сырья при хранении в результате биохимических превращений составляют около 1% в месяц.

Подготовка древесного сырья включает следующие основные операции: разделка и распиловка балансовой древесины по размерам; окорка древесины, измельчение и сортирование.

Наиболее важной технологической операцией подготовки сырья является его измельчение. Измельчение сырья производится на дисковых или барабанных рубительных машинах. Для измельчения толстомерной древесины производят ее продольную распиловку на шпалорезных станках или раскалывают на дровокольных станках.

Полученную щепу сортируют на напольных сортировках с качающимися ситами (СЩ-1М, СЩ-120). Отсортированное крупное сырье доизмельчают на дезинтеграторах молоткового типа. Технологическая щепа хранится на закрытых складах в бункерах, вместимость которых должна обеспечить 1–2-сменный запас сырья.

Для *канифольно-терпентинного* производства сырьем является живица, которую добывают из хвойной древесины путем подсочки.

Процесс добычи живицы складывается из следующих производственных операций:

- разметка карр;
- нанесение на них специальных ранений – подновок;
- сбор и затаривание живицы.

Живица находится в смоляных ходах дерева. При подготовке дерева к подсочке на той части ствола, где будет наноситься подновка, осенью или зимой срезают грубую кору, создавая подрумяненную поверхность. На ней ранней весной подвешивают приемники и проводят направляющие желобки под углом 45° для стока живицы в приемники. Участок поверхности ствола дерева, подготовленный для нанесения подновок, называется **каррой**. Различают два способа нанесения подновок:

– *восходящий*, когда очередная подновка наносится выше предыдущей;

– *нисходящий*, при котором подновки идут сверху вниз.

Расположение карр также бывает восходящим, когда кара очередного года подсочки закладывается выше кары предыдущего года, и нисходящим, когда процесс ведется наоборот.

Между каррами очередных лет подсочки оставляют промежутки, на которых подновки не наносятся, их называют *межкарровыми перемычками*.

В большинстве случаев на дереве закладывают две карры. Межкарровые перемычки служат для подвода питательных веществ из кроны в нижнюю часть ствола.

Подсочка может вестись в течение 30–40 лет. Жизнедеятельность дерева при этом сохраняется.

Собранную живицу доставляют на приемные пункты и затаривают в бочки, в основном в железные, вместимостью 180–190 кг с одним съемным дном, и далее отправляют на завод на переработку.

Сырьем для *канифольно-экстракционного* производства служит смолистая древесина, в основном сосна. Практическое значение имеет сосновый пневый осмол. Заготовку пневого осмола начинают через 8–15 лет и более после рубки деревьев.

Заготовка осмола включает четыре основные фазы: корчевку, трелевку, разделку и вывозку.

Основной способ корчевки взрывной. В последние годы часто применяют механизированный способ корчевки.

Трелевка осуществляется в основном специализированным транспортом на базе колесных тракторов.

Разделяют пни с помощью электро- и бензопил. При взрывном способе происходит частичное раскалывание пней, что способствует снижению трудозатрат при разделке осмола. Разделенные пни вывозят на склад сырья экстракционного завода.

3.3. Технология целлюлозно-бумажных производств

3.3.1. Характеристика сульфитных и сульфатных способов получения целлюлозы. Общая принципиальная схема производства целлюлозы

Целлюлозно-бумажная промышленность (ЦБП) в настоящее время является основным потребителем древесины в химических производствах. При производстве целлюлозы нецеллюлозные компоненты (гемицеллюлозы, лигнин, экстрактивные вещества и минеральные вещества) переходят в раствор (щелок) в виде различных соединений. Все эти вещества могут быть выделены или переработаны с получением более ценных продуктов. Это позволяет создать безотходную технологию производства целлюлозы и решить экологические проблемы при сохранении значительной части леса.

Основу ЦБП составляет получение волокнистых полуфабрикатов: целлюлозы, полуцеллюлозы, древесной массы. Волокнистые полуфабрикаты получают в результате варки, которая заключается в обработке древесины (щепы) варочными растворами химических реагентов при повышенной температуре и давлении. При этом из щепы удаляются нецеллюлозные компоненты, а целлюлоза сохраняется практически в неизменном виде.

Существует два основных способа производства целлюлозы и полуцеллюлозы:

- сульфитный (сульфитный, бисульфитный и моносουλфитный);
- сульфатный (сульфатный и натронный).

Раствор, образовавшийся при варке щепы, называется отработанным щелоком. Щелок, образующийся при сульфитных способах производства, называется *сульфитным щелоком*. Щелок, образующийся при сульфатных способах производства целлюлозы, называется *черным щелоком*.

При переработке из сульфитного щелока получают: кормовые дрожжи; этиловый спирт; лигносульфонаты технические (ванилин, наполнители, дубители и др.).

Из черного щелока получают органические кислоты и сульфатное мыло. Затем щелок направляют на регенерацию. Переработкой сырого сульфатного мыла получают фитостерин, талловое

масло, а из таллового масла – жирные кислоты, талловую канифоль, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло, пек и другие ценные продукты.

Процесс получения целлюлозы из древесины независимо от характера действующего реагента состоит из следующих основных операций:

- предварительная подготовка древесины (измельчение);
- подготовка варочного раствора;
- обработка измельченной древесины варочным раствором (реагентом) при повышенной температуре (варка);
- удаление компонентов древесины, перешедших в раствор, и промывка целлюлозы (отбор щелока);
- отбелка целлюлозы;
- облагораживание целлюлозы;
- обезвоживание и сушка целлюлозы.

3.3.2. Производство сульфитной целлюлозы

При сульфитном способе древесину обрабатывают при повышенной температуре раствором сернистой кислоты, которая содержит гидросульфит. Сернистая кислота является слабой кислотой и не затрагивает целлюлозу, а гидролизует гемицеллюлозы и взаимодействует с лигнином. Лигнин сульфировается и переходит в водорастворимое вещество. Нецеллюлозные компоненты древесины переходят в раствор (сульфитный щелок).

Технологическая щепка, направляемая на варку, должна иметь ширину 10–15 мм, длину 20–35 мм, толщину 5–8 мм.

Для сульфитной варки применяют растворы сернистой кислоты на различных основаниях: кальция, магния, натрия, аммония. Технологическая схема приготовления варочной сульфитной кислоты представлена на рисунке на с. 66.

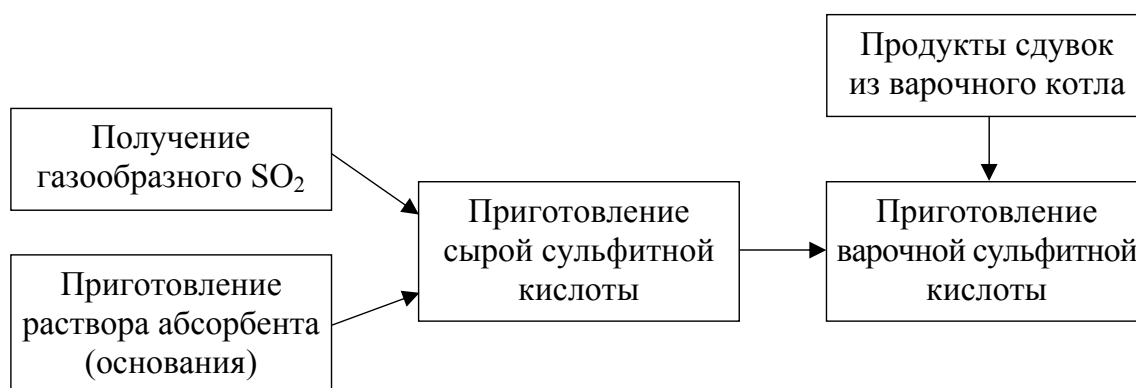
Получение варочного раствора для сульфитной варки включает две стадии.

Первая стадия – получение газообразного сернистого ангидрида (SO_2) путем сжигания серы (реакция (3.1)) или серного колчедана (реакция (3.2)):



Полученный печной газ содержит 18–21% SO_2 .





Технологическая схема приготовления
варочной сульфитной кислоты

Содержание SO_2 в газе 8–16%.

Полученный при сжигании серы и обжиге серного колчедана печной газ содержит вредные примеси: пыль, серный ангидрид (SO_3), селен, соединения мышьяка, несгоревшую серу. Для получения качественной сырой кислоты печные газы должны быть полностью освобождены от примесей и охлаждены до 30–35°C. Это диктуется способностью примесей разлагать кислоту и плохой поглощаемостью водой горячего газа.

Полученный газ поступает в цех для насыщения варочного раствора кислоты – это *вторая стадия*.

В зависимости от методов варки поглощение SO_2 проводят растворами определенных химикатов (кальциевого, магниевое, натриевого и аммониевого оснований) в аппаратах различной конструкции (кислотной башне или абсорбере).

В полученных растворах бисульфита магния, натрия и аммония растворяют дополнительное количество сернистого ангидрида, превращая бисульфитные растворы в сульфитные. Таким образом, варочный раствор, например, на натриевом основании имеет следующий состав: $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Температурный график сульфитной варки, которая обеспечивает нормальный выход целлюлозы, складывается таким образом, что при общей продолжительности 6–10 ч процесс делится на две стадии. На первой стадии (заварка) температуру повышают до 105–110°C. В это время проводится насыщение щепы варочной кислотой и при взаимодействии в кислой среде лигнина с ионами гидросульфита образуется твердая свободная лигносульфоновая кислота. Затем температуру повышают до 135–145°C.

На второй стадии растворяются лигносульфонаты, т. е. осуществляется делигнификация древесины и происходит растворение и гидролиз легкогидролизуемых гемицеллюлоз. Выход редуцирующих веществ может достигнуть 24% от массы абсолютно сухой древесины. На практике выход составляет 14–16%, что связано с вторичными реакциями моносахаридов, которые протекают в процессе варки.

3.3.3. Способы сульфитных варок

По составу варочной кислоты различают три варианта сульфитных варок:

- сульфитная (кислая), в которой в варочном растворе одновременно с гидросульфитом находится значительное количество несвязанного SO_2 , pH раствора 1,0–1,5.

- бисульфитная, где весь SO_2 находится в гидросульфите, pH раствора около 4;

- моносульфитная (нейтрально-сульфитная), при которой весь SO_2 находится в варочном растворе в виде моносульфита, весь SO_2 связанный, pH раствора около 8.

При *сульфитных варках* сульфонирование лигнина сопровождается его фрагментацией и конденсацией. Варке подвергают малосмолистую древесину хвойных пород (чаще еловую).

При *бисульфитной варке*, благодаря кислотности варочного раствора, возможно повысить температуру варки до 160–165°C и в значительной степени снизить при этом деструкцию гемицеллюлоз.

Бисульфитная варка представляет собой промежуточную варку между сульфитной и нейтрально-сульфитной варкой (pH = 4,5). Массовая доля связанного SO_2 2,0–2,3%, что в 2 раза выше, чем при сульфитной варке. При бисульфитной варке используют любую породу древесины, получают целлюлозу высокого выхода (55–60%). Обеспечивается глубокое сульфонирование лигнина. Создаются условия защиты лигнина от конденсации. При бисульфитной варке, благодаря кислотности варочного раствора, возможно повысить температуру варки до 160–165°C и в значительной степени снизить при этом деструкцию гемицеллюлоз. При варках лиственной древесины накапливается значительное количество уксусной кислоты. Но условия проведения бисульфитных варок исключает возможность полного растворения легкогидролизуемых

полисахаридов. Выход редуцирующих веществ (РВ) в 2 раза ниже, чем при сульфитной варке. Увеличивается количество окисленных сахаров по карбонильной группе.

При осуществлении *моносульфитных варок* используется в основном лиственная древесина. Температура 170–180°C. Выход волокнистого полуфабриката составляет 70–80% от древесины. Масса сохраняет структуру щепы и требует дополнительного механического воздействия. Полученный продукт называют полуцеллюлозой.

Делигнификация при моносульфитных варках осуществляется с помощью сульфита натрия или аммония. Для нейтрализации органических кислот в варочные растворы вводят щелочной реагент, рН варки около 7,0. В этих условиях, несмотря на высокую температуру (180°C), почти нацело исключается конденсация лигнина. Химизм отличается от сульфитной варки, что отражается на структуре и свойствах получаемых продуктов.

Существует множество вариантов двухступенчатых варок. Один из вариантов включает *бисульфитно-* (рН = 5,5, температура 160°C) *сульфитный* (рН = 1,5–2,5, температура 130°C) *способ*. Первая стадия проводится в укороченное время, необходимое лишь для проникновения в растительную ткань гидросульфита и образования твердой лигносульфоновой кислоты. Вторая стадия характеризуется понижением содержания SO₂ до 3%. Выход целлюлозы 55%. Доброкачество щелока зависит от метода его отбора.

3.3.4. Побочные продукты сульфит-целлюлозного производства и способы их переработки

При комплексной переработке органических веществ сульфитного щелока могут быть получены следующие продукты:

- белковые кормовые дрожжи;
- пекарские дрожжи;
- этиловый спирт;
- жидкий и твердый диоксид углерода;
- растворители и органические кислоты;
- ванилин и сиреневый альдегид;
- клеящие вещества;
- диспергаторы;
- органические удобрения и т. д.

Технические лигносульфонаты получают путем предварительной подготовки и упаривания сульфитно-дрожжевой бражки до концентрации 50–55%.

Области применения лигносульфонатов:

- в качестве наполнителей цементных растворов (повышают морозостойкость, водостойкость и текучесть растворов);
- в составе буровых растворов (для предотвращения обвалов в процессе бурения);
- в качестве компонента для покрытий дорог (повышают морозостойкость покрытия);
- в качестве синтетических дубителей;
- для получения ванилина или сиреневого альдегида.

3.3.5. Производство сульфатной целлюлозы

Целью сульфатной варки является выделение из древесины волокон целлюлозы в наименее поврежденном виде с оптимальным выходом.

Сущность сульфатной варки заключается в обработке древесной щепы варочным раствором, называемым белым щелоком, при температуре 165–175°C и давлении 0,7–1,2 МПа.

Для получения целлюлозы используется древесная щепа (длина 25 мм, толщина не более 5 мм). Возможно использование древесины хвойных и лиственных пород.

Содержимое котла (щепу и белый щелок) нагревают до температуры 165–175°C либо острым паром, либо (чаще) непрямым способом, прогоняя щелок через обогреваемый паром подогреватель. Температуру поднимают равномерно сразу до конечного значения. В процессе подъема температуры производят так называемую терпентинную сдувку, с которой из котла уходят главным образом пары скипидара (отсюда ее название), небольшое количество водяных паров, воздух, оставшийся в котле после загрузки, и некоторые органические летучие продукты. На конечной температуре котел выдерживают положенное по режиму варки время, как правило, при непрерывной циркуляции щелока, но без подачи пара. По окончании стоянки (выдержки) на конечной температуре открывают вентиль сдувки, снижают давление в котле до 0,4–0,5 МПа (4–5 кгс/см²) и выдувают массу в выдувной резервуар, циклон или диффузор. При описанном режиме варка заканчивается за 3–5 ч. Концентрация массы после выдувки в выдувном резервуаре

составляет 11–15%. Нижняя часть выдувного резервуара предназначена для разбавления массы слабым белым щелоком до концентрации в нижней части 2,5–3,5%. Разбавленная масса забирается из резервуара центробежным насосом и подается на промывную установку, где происходит отделение черного щелока от целлюлозной массы (отжим, прессование, фильтрация).

3.3.6. Регенерация черного щелока

В черном щелоке содержится сложный комплекс минеральных и органических веществ, перешедших в раствор при разрушении древесины под действием варочного раствора. Основными компонентами органических веществ являются сульфатный лигнин, продукты разрушения лигнина и полисахариды, экстрактивные вещества и продукты их превращений.

Черный щелок направляют на регенерацию химикатов. В процессе регенерации от щелока отделяется сульфатное мыло. Выделение сульфатного мыла не только является экономически целесообразным, но и улучшает процесс выпарки щелока в многокорпусных выпарных установках и процесс последующего сжигания щелока.

Регенерация черного щелока состоит из следующих основных стадий:

- упаривание отработанного черного щелока;
- сжигание органической части черного щелока с последующим растворением плава с получением зеленого щелока;
- каустизация зеленого щелока с получением белого щелока.

Регенерация химикатов значительно снижает себестоимость производства и способствует уменьшению загрязнения водоемов сточными водами.

3.3.7. Получение и использование сульфатного лигнина

В черном щелоке растворимый лигнин находится в виде химических соединений с натрием: феноляты или соли лигнокислот. Лигнин можно выделить осаждением серной кислотой и диоксидом углерода. Серная кислота позволяет более полно осадить лигнин.

Технология получения сульфатного лигнина включает следующие основные операции:

- подкисление черного щелока с коагуляцией лигнина и отделением выделяющихся газов (CO_2 и H_2S);

- отделение скоагулировавшего лигнина от маточного раствора;
- промывка сульфатного лигнина;
- сушка в распылительной сушилке;
- измельчение на гидромельницах.

Для выделения лигнина необходимо поддержание оптимальных значений параметров процесса: температура щелока 60–65°C; рН реакционной смеси 4,0–4,5. Технологический процесс разработан таким образом, что из щелока удаляется только лигнин, а все остальные компоненты при небольшом разбавлении в 1,2–2,0 раза возвращаются в цикл регенерации химикатов.

В сухом виде сульфатный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета плотностью 1300 кг/м³, растворимый в щелочи, ацетоне, фурфуроле, пиридине, диметилсульфоксиде и др.

Использование сульфатного лигнина осуществляется по следующим направлениям:

- в производстве пластмасс, для получения пресспорошков;
- для модификации каучуков на стадии получения латекса. Полученный каучук имеет высокую прочность, низкий модуль при растяжении, повышенную прочность автомобильных шин;
- перспективным является применение сульфатного лигнина в производстве кожи;
- в качестве структурообразователя и пленкообразователя почв, эмульгаторов битумных эмульсий;
- в качестве заменителя канифоли при производстве оберточной бумаги и тарного картона;
- возможно получение активных углей типа коллаktivита.

3.3.8. Производство древесной массы

Древесной массой называется волокнистый полуфабрикат, полученный механическим разделением древесины на волокна. Это один из самых экономичных полуфабрикатов (волокнистых материалов). Выход волокна из древесины достигает 95–96%. В производстве древесной массы отсутствуют процессы варки, приготовления и регенерации химикатов, что значительно снижает загрязненность окружающей среды и требует менее дорогостоящих очистных сооружений. Древесная масса входит в композицию большинства видов бумажно-картонной продукции (от 10 до 90%).

Однако имея преимущества перед древесными волокнистыми материалами, древесная масса обладает и рядом существенных недостатков:

- низкая прочность бумажного листа;
- высокие требования к сырью (балансовой древесине);
- высокий удельный расход электроэнергии при ее производстве.

Древесная масса изготавливается и при производстве древесно-волокнистых плит.

В настоящее время существует два основных метода получения древесной массы: дефибрерный и рафинерный.

В первом методе древесную массу получают путем истирания древесины абразивной поверхностью камня (основной рабочий орган дефибрера) в дефибрерах. Она получила название «дефибрерная древесная масса» (ДДМ).

Во втором методе древесная щепка размалывается в дисковых мельницах и называется рафинерной древесной массой (РДМ).

Для производства ДДМ применяется малосмолистая высококачественная древесина. Бревна распиловывают на отрезки длиной 1,0–1,2 м и подают в дефибрер, где она разделяется на волокна и смешивается с водой, образуя водно-волокнистую суспензию с концентрацией 1,5–2,5%. Затем масса, разбавленная водой до концентрации 1,0–1,5%, проходит грубую очистку на щеполовках и поступает в бассейн, после чего направляется на тонкое сортирование, очистку от примесей и далее в композиционный бассейн.

Рабочий орган дефибрера – керамический дефибрерный камень диаметром 1800 мм. Камень закреплен на главном валу и приводится во вращение от электродвигателя. Частота вращения вала 300 мин^{-1} . Над камнем расположена шахта для загрузки балансов. К вращающемуся камню балансы подаются со скоростью 800–100 мм/мин под действием массы штабеля и выступов движущихся вниз цепей.

Камень должен иметь высокую механическую прочность, термо- и кислотостойкость, так как он работает с большой окружной скоростью, под большим давлением и при значительных колебаниях температуры. Применяются искусственные кварцево-цементные и керамические камни. Недостатком кварцево-цементных камней является короткий срок службы (2–3 месяца).

К основным факторам, влияющим на производительность дефибрера и качество древесной массы, относятся:

- удельное давление балансов на камень;
- температура до 170–190°C;
- концентрация массы в ванне дефибрера при дефибрировании с погружением камня в массу;
- окружная скорость камня;
- состояние поверхности камня;
- качество балансов.

Рафинерный способ получения древесной массы широко применяется в промышленности. В данном способе более полно используется древесное сырье всех видов древесины: низкокачественная древесина, отходы лесопиления, лесозаготовок, которые не могут быть переработаны дефибрерным методом. В зависимости от метода предварительной обработки щепы перед размолотом получают белую, химическую, термомеханическую и химико-термомеханическую РДМ.

Особенностью производства термомеханической древесной массы (РТМДМ) является пропарка щепы перед размолотом. Производство включает 2 ступени размолоты: первая – при повышенном давлении; вторая – при атмосферном давлении. Температура пропарки 110–135°C в течение 2–3 мин, после чего масса подается в дисковую мельницу (рафинер I ступени), затем через выдувной циклон на рафинер II ступени, а оттуда выгружается в бассейн, где выдерживается 20–30 мин для снятия латентности. Разбавленная масса направляется на сортировки, в очистители, сгустители, отбельные башни и далее в емкость для хранения. Используется ДМ для производства обычной и тонкой бумаги (36–40 г/м²), газетной бумаги, бумаги-основы для мелования и других видов бумаги и картона.

Быстрый рост производства РТМДМ обусловлен очевидными преимуществами данного полуфабриката. При выработке газетной бумаги из данной ДМ уменьшается расход целлюлозы. Кроме того, у РТМДМ выше прочность во влажном состоянии, чем у ДДМ. Основные недостатки РТМДМ – большой расход энергии (6500–8000 МДж/т против 3400–4700 МДж/т у ДДМ) и меньше белизна (на 4–5%).

При производстве химико-термомеханической древесной массы (ХТММ) сочетается химическая и термическая обработка щепы с размолотом.

При этом снижается выход древесной массы на 5%. Для химической обработки используется пропитка сульфитом натрия (расход 12% от массы древесины) при температуре 135–170°C с последующим размолотом в рафинерах при pH 9–12. Получают белую РДМ высокого качества.

Сравнительная характеристика древесной массы, полученной различными способами из древесины хвойных пород при одинаковой степени помола, представлена в таблице.

Характеристика показателей качества различных видов древесной массы

Показатели качества	ДДМ	РДМ белая	РТМДМ	ХТММ
1. Разрывная длина, м	2800	3000	3800	5500–7500
2. Сопротивление раздиранию, мН · м ² /г	3,43	5,58	7,35	7,85–9,81
3. Белизна, %	64	61	60	55–69
4. Содержание мелкой костры в неотсортированной массе, %	–	2,5	1,1	0,1

Из таблицы видно, что РТМДМ и особенно ХТММ по показателям качества существенно превосходят ДДМ.

3.4. Технология гидролизных и микробиологических производств

Товарными продуктами гидролизного производства являются кормовые белковые дрожжи, фурфурол, этиловый спирт, углекислота, ксилит и др.

В состав кормовых дрожжей входят:

- сырой протеин (общий белок) – 43–56%;
- углеводы – 20–25%;
- жиры – 2–7%;
- зольные вещества – 8–11%;
- влага (влажность) – 8–10%.

Дрожжи – это витаминизированный белковый корм. Содержит более 15 аминокислот, витамины группы В и D₂ (эргостерин), микроэлементы Cu, Fe, Co, Zn, Mn, Na и др. до 0,1% каждый.

Дрожжи, введенные в кормовой рацион животных и птиц, существенно повышают эффективность животноводства.

Фурфурол – это неопредельный гетероциклический альдегид фуранового ряда состава $C_5H_4O_2$, представляет собой прозрачную бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом. Обладает высокой реакционной способностью. Легко образует различные производные, является сырьем для получения полимерных материалов, используется как растворитель смазочных масел, канифоли и др.

Углекислота – неверное, но укоренившееся название в технологии получения диоксида углерода CO_2 . Это бесцветный газ с плотностью по воздуху $1,52 \text{ кг/м}^3$. При 0°C плотность его составляет 947 кг/м^3 , при 15°C – 850 кг/м^3 . Жидкую углекислоту используют при электросварке металлов, в литейном производстве, в пожарной технике, в пищевой промышленности для газирования воды, напитков. Твердая кислота (сухой лед) используется как консервант для охлаждения пищевых продуктов, в медицине и т. д.

Ксилит – получают восстановлением ксилозы в пятиатомный спирт (получается при гидрировании ксилозы).

Твердый кристаллический ксилит имеет белый цвет, по сладости равен сахарозе. Широкое применение находит для производства кондитерских и пищевых продуктов для больных диабетом, а также как сырье для химической промышленности. Используется в производстве эфиров канифоли, ксифталевых смол, заменителей глицерина и др.

3.4.1. Сущность процесса гидролиза древесины. Основные стадии процесса

Гидролиз растительного сырья является первым этапом многостадийного процесса получения субстрата для биохимической переработки.

В настоящее время широкое применение нашел метод перколяционного гидролиза, позволяющий проводить гидролиз легко- и трудногидролизуемых полисахаридов. **Перколяционный гидролиз** заключается в одновременной подаче в гидролизатор раствора разбавленной серной кислоты (концентрация 0,5–0,8%) и отборе образовавшегося гидролизата (полунепрерывный процесс).

Процесс гидролиза складывается из ряда последовательных технологических стадий:

- загрузка сырья;

- прогрев сырья;
- сдувка;
- перколяционная стадия с подачей кислоты и отбором гидролизата;
- промывка лигнина (непрореагировавшего остатка) водой;
- отжим лигнина;
- выгрузка лигнина (выстрел);
- осмотр гидролизатора.

Общая продолжительность всех этих операций составляет оборот гидролизатора. Оборот гидролизатора определяет производительность процесса и зависит от режима гидролиза и объема гидролизатора.

Эффективность процесса гидролиза характеризуют следующими показателями:

- выход редуцирующих веществ (РВ);
- концентрация РВ в растворе гидролизата;
- доброкачественность гидролизата.

Доброкачественность гидролизата по РВ характеризуется отношением содержания РВ к общему содержанию сухих веществ в гидролизате, выраженному в процентах.

3.4.2. Подготовка гидролизата к биохимической переработке. Биохимическая переработка гидролизного сусла

Полученный гидролизат на выходе из гидролизатора не пригоден к биохимической переработке, так как имеет высокую кислотность (органические кислоты, которые образуются в процессе гидролиза, и H_2SO_4), высокую температуру (120–160°C), высокое давление, содержит значительное количество ингибиторов биохимических процессов. Кроме того, гидролизат не содержит необходимых питательных веществ (N, P, K). По этим причинам гидролизат поступает на подготовку к биохимической переработке.

При биохимической переработке гидролизного сусла могут быть получены этиловый спирт и белковые кормовые дрожжи.

Получение этилового спирта основано на процессе брожения с помощью фермента, который вырабатывается спиртообразующими дрожжами рода *Saccharomyces*. Гексозные сахара распадаются на две молекулы этилового спирта и две молекулы CO_2 . Процесс брожения протекает в анаэробных условиях при температуре

32–35°C, pH = 4,2–4,5. Дальнейшее выделение, концентрирование и очистку этилового спирта осуществляют в 5-колонном ректификационном отделении. Очищенный этиловый спирт, отбираемый из нижней части колонны, имеет концентрацию не менее 96,2%.

Технологический процесс получения дрожжей основан на выращивании дрожжей. Стадия выращивания дрожжей, т. е. накопление их биомассы, является основной технологической операцией, базирующейся на микробиологическом синтезе. Течение процесса выращивания дрожжей зависит от правильного подбора и дозировки питательных веществ. Избыток питательных веществ приводит к такому же отрицательному действию, как и их недостаток. В качестве питательной среды для выращивания дрожжей используют различные сахаросодержащие растворы (субстрат): пентозные и гексозные гидролизаты, сульфитные щелока, предгидролизаты и др.

Затем осуществляют выделение, концентрирование, термообработку и высушивание дрожжей до влажности 10%.

3.4.3. Гидролизный лигнин и основные направления его использования

Лигнин – аморфный полимер, построенный из элементарных звеньев, в который входят около 17 фенилпропановых единиц. Этот многотоннажный отход гидролизного производства, негидролизированный остаток, который остается в гидролизаппарате.

В настоящее время существует четыре направления использования гидролизного лигнина: литейная промышленность и производство строительных материалов; химическая переработка; медицина; в качестве топлива.

3.5. Технология древесных плит и пластиков

3.5.1. Основные виды древесных плит, их свойства и области применения

В производстве древесных плит используют малоценную и низкокачественную древесину, а также отходы древесины лесной и деревообрабатывающей промышленности.

Древесные пластики изготавливают из того же сырья, что и древесные плиты, а также из отходов производства древесных плит.

Все материалы, входящие в древесные плиты и пластики, состоят из древесных частиц. Размер, форма и состояние частиц различны. В древесных пластиках – это листы шпона, ровные или соизмеримые самой продукции. Листы шпона укладывают при сборке пакетов древесных слоистых пластиков в индивидуальном порядке или с помощью механизмов.

Древесно-стружечные плиты (ДСП) состоят в основном из древесных частиц (стружки), соединяющихся между собой связующими веществами. Прочность соединений зависит от количества связующего, состояния поверхности частиц и их размеров. На их расположение влияют условия формирования пакета и прессования плит.

Древесно-волокнистые плиты (ДВП) отличаются от других древесных плитных материалов. Их частицы – волокна, представляющие собой как отдельные древесные клетки, так и их скопления или обрывки. При формировании ковра волокна ориентируются своей длиной по потоку массы. Эту ориентацию стремятся устранить или ограничить. При прессовании возникают межволоконные связи, влияющие на прочность плит. В древесно-волокнистых плитах мокрого прессования основная роль принадлежит межволоконным связям, в плитах сухого формования – связующему.

ДВП и ДСП представляют собой большеформатные материалы различной толщины. Плиты выпускаются с заданными свойствами: влажность, твердость, водопоглощение, разбухание, предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе, шероховатость и т. д.

Водопоглощение характеризует способность образцов плит поглощать воду при полном погружении плиты в нее на 24 ч. Водопоглощение уменьшается с увеличением плотности, так как плотные плиты не имеют крупных пор. Меньшее водопоглощение ДВП объясняется не только высокой плотностью, но и проклейкой, применяющейся для повышения их гидрофобности.

Важнейшим показателем качества ДВП является предел прочности при изгибе, характеризующий временное сопротивление статическому изгибу (кгс/см^2). Предел прочности плит при изгибе в продольном и поперечном направлениях неодинаков. Обычно это соотношение составляет в среднем 0,95, т. е. в поперечном направлении плиты имеют несколько большую прочность.

Влажность плит должна составлять 6–10%, а изоляционных – не более 12%.

Пластики разделяют на слоистые и изготавливаемые из различных сильно упрессованных мелких древесных частиц. Слоистые пластики получают на основе шпона, бумаги, текстиля и других материалов, склеенных между собой искусственными смолами резольного типа в процессе пьезотермической обработки под высоким давлением. Пластики используются для облицовки деталей мебельных изделий. Прессованную древесину применяют в узлах трения, для деталей, обладающих свойством самосмазки в различных машинах и устройствах, где требуется повышенная прочность, особенно при ударных нагрузках в зубчатых передачах, винтах вертолетов и т. д.

Пластики обладают теми же свойствами, что и плиты. Кроме того, их характеризует количество летучих веществ, удаляемых при высушивании образцов.

Одним из компонентов, входящих в состав плит и пластиков, являются полимерные вещества, выступающие в качестве связующего, клея или пленкообразователя. Наиболее широко применяются полимеры конденсационного типа: формальдегидные, карбамидные, меламино-формальдегидные, полиэфирные и др. Связующее должно обладать адгезионными свойствами.

3.5.2. Производство древесностружечных плит. Основные технологические операции

Древесно-стружечные плиты изготавливаются путем горячего прессования древесных частиц, смешанных со связующим.

По способу прессования плиты делятся на экструзионные и плоского прессования. Экструзия осуществляется путем выдавливания в экструзионных прессах. При плоском прессовании необходимо сформировать ковер или пакеты, после чего прикладывают давление к верхней и нижней частям плиты.

Плиты получают однослойные и многослойные. Для производства плит используется древесина хвойных и лиственных пород.

Технологический процесс изготовления плит состоит из ряда технологических операций (их число, состав и очередность могут изменяться):

- подготовка древесного сырья;
- подача его в производство и разделка: измельчение древесины в щепу, сортирование щепы, изготовление древесных частиц, сушка древесных частиц, сортирование древесных частиц и измельчение крупной фракции;

- транспортировка и хранение смолы и химикатов;
- приготовление связующего;
- формирование стружечного ковра и разделение его на пакеты;
- прессование ДСП;
- охлаждение;
- выдержка и обрезка ДСП;
- шлифование;
- сортирование;
- укладка и хранение.

3.5.3. Производство древесно-волоконистых плит

ДВП представляет собой листовой материал, изготовленный в процессе горячего прессования или сушки массы из древесного волокна, сформированного в виде ковра. Формирование ковра производится мокрым или сухим способом.

Мокрое формирование ковра осуществляется путем подачи на сетку древесной волокнистой массы, волокна которой взвешены в воде. Вода отсасывается и отводится под сетку, а на сетке образуется волокнистый ковер.

Сухое формирование ковра характеризуется подачей на сетку высушенной древесной волокнистой массы, волокна которой взвешены в воздухе. Создание вакуума под сеткой способствует осаждению волокна и образованию ковра.

Горячее прессование также может осуществляться мокрым или сухим способом.

Мокрым называется прессование, при котором обжимаемый горячими плитами пресса ковер выделяет воду или большое количество пара, что требует наличия сетки под ковром.

Сухим называется прессование, при котором удаление незначительного количества пара производится через кромки прессуемых плит и поэтому сетка не требуется.

Наиболее распространенные способы изготовления ДВП – мокрый и сухой. Промежуточными между ними, причем менее распространенными, являются мокро-сухой и полусухой.

Мокрый способ основан на формировании ковра из древесно-волоконистой массы в водной среде и горячем прессовании нарезанных из ковра отдельных полотен, находящихся во влажном состоянии (при относительной влажности 60–70%).

Сухой способ заключается в формировании ковра из высушенной древесноволокнистой массы в воздушной среде и горячем прессовании полотен, имеющих влажность 5–8%.

Полусухой способ включает формирование ковра из высушенной древесноволокнистой массы в воздушной среде и горячем прессовании полотен, имеющих влажность 16–18%.

Мокро-сухой способ основан на формировании ковра из древесноволокнистой массы в водной среде, сушке полотен и горячем прессовании сухих полотен, имеющих влажность, близкую к нулю.

К недостаткам мокрого способа можно отнести относительно большой расход воды, изготовленные плиты имеют одну сторону гладкую, другую сетчатую, низкая производительность цеха.

Сухой способ производства ДВП появился сравнительно недавно и получает достаточное распространение. Основные достоинства – высокая производительность технологической линии за счет сокращения цикла прессования и отсутствие расхода воды на приготовление древесно-волокнистой массы. У изготовленных плит обе стороны гладкие. Недостатки способа – необходимость применения смолы, значительный выброс древесной пыли в атмосферу, высокая пожаро- и взрывоопасность производства.

ДВП в зависимости от их плотности подразделяются на четыре вида:

- мягкие М (плотность $\leq 400 \text{ кг/м}^3$);
- полутвердые (плотность 400–800 кг/м^3);
- твердые (плотность $\geq 800 \text{ кг/м}^3$);
- сверхтвердые СТ (плотность $\geq 950 \text{ кг/м}^3$).

Мокрым способом изготавливаются мягкие, твердые и сверхтвердые плиты, сухим – полутвердые и твердые плиты.

3.6. Технология лесохимических производств

Это важная отрасль химической переработки древесины, объединяющая различные производства, основой которых является термическое разложение древесины (пиролиз), канифольно-скипидарное производство и производство дубителей экстракцией таннидов водой. В последнее время развивается технология переработки древесной зелени.

3.6.1. Термическое разложение древесины

Пиролиз древесины основан на способности сложного комплекса органических веществ древесины разлагаться на более простые без доступа воздуха при воздействии высокой температуры. В результате этого процесса получают твердые, жидкие и газообразные продукты. Процесс пиролиза осуществляется в специальных аппаратах (ретортах).

Твердым продуктом пиролиза является древесный уголь, остающийся в реторте в виде твердого остатка после завершения процесса пиролиза.

Жидкие и газообразные продукты выделяются совместно в виде парогазовой смеси, которая при последующем охлаждении разделяется на жидкий конденсат (жизку) и неконденсируемые газы. Древесный уголь получается при температуре 400–600°C. Чем выше температура, тем выше содержание углерода в угле: 400°C – 80%; 500°C – 89%; 600°C – 92%; 1000°C – 97%.

Основные потребители угля: химическая промышленность, металлургическая промышленность, медицина.

Важнейшим продуктом для народного хозяйства является уксусная кислота. В пищевой промышленности применяется только лесохимическая уксусная кислота. Уксусную кислоту используют также для получения ацетата целлюлозы, растворителей: этилацетата и бутилацетата, применяемых в текстильной, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности.

В процессе пиролиза образуются пирогенные смолы: отстойная и растворимая. При переработке отстойной смолы получают масло для флотации цветных металлов, для повышения качества бензина, для регулирования степени полимеризации каучука. Из растворимой смолы получают крепители и фенолы, которые применяются в производстве фенолформальдегидных смол, гербицидов и т. д.

Спиртовые продукты пиролиза представляют собой смесь легкокипящих растворителей, отгоняемых из жизни, – метиловый спирт, этиловый спирт, альдегиды, кетоны. Полученный метанол перерабатывается на формальдегид.

Сырьем для пиролиза является специально заготовленная технологическая древесина. Заготавливают поленья длиной 1 м. Наиболее часто применяется лиственная древесина, чаще береза, допускается осина, можно использовать и отходы деревообрабатывающей промышленности.

Состав и количество продуктов пиролиза зависят от температуры, продолжительности процесса и породы древесины.

Процесс пиролиза древесины разделяется на 4 стадии.

1. Сушка древесины при температуре 120–150°C, сопровождающаяся главным образом потерей воды, химический состав древесины почти не изменяется. Сушка осуществляется за счет подвода тепла извне.

2. Начало распада древесины и изменения ее химического состава происходит при температуре 150–270°C и сопровождается разложением менее стойких составных частей древесины с образованием углекислого газа, окиси углерода, а также уксусной кислоты; как и первая стадия, происходит за счет подвода тепла извне, т. е. является эндотермической.

3. Стадия собственно пиролиза. Образование, испарение и возгонка основного количества продуктов разложения древесины происходит при температуре 275–400°C (экзотермический процесс) с бурным выделением жидких продуктов, CO, CO₂.

4. Прокаливание древесного остатка при температуре 450–550°C за счет дополнительного подвода тепла извне. В этот период выделяется и удаляется тяжелая смола, CO, CO₂, H₂ и углеводороды. На данной стадии процесс пиролиза заканчивается, остаток после его завершения – древесный уголь – охлаждается и выгружается.

В действительности эти стадии не разграничиваются. При прокаливании угля и при более высокой температуре процесс разложения продолжается.

Таким образом, выход продуктов пиролиза зависит от величины кусков древесины, ее влажности, температуры процесса и его продолжительности. В среднем выход продуктов (% от массы а. с. д.) составляет: уголь 30–35, жижка 45–50, газы 15–20. Выход уксусной кислоты для хвойной древесины 2,5–3,0%, для лиственной 4–7%, метанола соответственно 0,7–0,9 и 1–2%.

3.6.2. Газификация древесины (энергохимическая переработка древесины)

При газификации древесины органическая часть ее превращается в горючий газ и жидкие продукты. Газификация осуществляется в вертикальных шахтах, аппаратах, называемых газогенераторами. В шахте газогенератора протекают три основных

процесса, которые условно распределяются по зонам. В верхней части газогенератора происходит сушка древесины (зона 1), затем сухое топливо подвергается швелеванию – термическому разложению в токе нагретого газа (зона 2), и в нижней последней зоне осуществляется процесс собственно газификации, которому подвергается уже не древесина, а уголь – продукт швелевания древесины. Здесь окисляется углерод в атмосфере кислорода воздуха, подаваемого через колосниковую решетку.

В отличие от сжигания газификация производится при ограниченном доступе воздуха в газогенератор, достаточном только для образования оксида углерода.

В зоне 3 (собственно газификация) развивается температура до 1600°C. Для снижения температуры к воздуху, подаваемому в газогенератор, добавляют насыщенный водяной пар.

Различают два основных процесса газификации – прямой и обратный. *Прямой* процесс характеризуется тем, что поток газов в газогенераторе направлен снизу вверх, т. е. воздух вводится через поддувало ниже колосниковой решетки, а продукты газификации отводятся из верхней части. При *обратном* процессе газификации движение газов в генераторе направлено сверху вниз; воздух подводится выше колосниковой решетки, а продукты газификации отводятся снизу; следовательно, зона горения находится выше зоны восстановления, вследствие чего процесс и носит название обратного процесса газификации.

Химический состав древесного газогенераторного газа зависит: от породы, качества, влажности и степени измельчения древесины, характера дутья, типа и конструкции газогенератора. Жидкие продукты газификации перерабатываются так же, как и жидкие продукты пиролиза древесины.

3.6.3. Канифольно-скипидарное производство

Канифольно-скипидарное производство включает канифольно-терпентинное и канифольно-экстракционное производство, а также производство вторичных продуктов на основе канифоли и скипидара.

Сырьем для *канифольно-терпентинного* производства является живица. На заводы поступает живица в металлических бочках вместимостью 200–250 л. Живица содержит около 75% канифоли, 18% скипидара, 6% воды и 1% сора.

Технологический процесс переработки живицы в канифоль и скипидар состоит из следующих операций: первичной обработки сырья, плавления живицы, отстаивания живицы от мелкого сора и воды, отгонки скипидара и уваривания канифоли, розлива канифоли.

Канифольно-экстракционное производство основано на извлечении (экстракции) смолистых веществ из осмола с целью получения канифоли, скипидара и флотационного масла. Технология канифольно-экстракционного производства включает следующие основные стадии процесса:

- измельчение осмола в щепу;
- экстракция смолистых веществ из щепы органическими растворителями (бензин);
- переработка бензиновых растворов смолистых веществ (мисцеллы) с целью получения товарных продуктов;
- регенерация растворителя.

Осмол поступает на заводы, хранится на складах сырья в кучах объемом до 10 тыс. пл. м³. Для экстракции осмол измельчают в щепу. От степени измельчения зависит скорость извлечения смолистых веществ. Осмол измельчается на дисковых рубильных машинах ДР-28 (производительность 15 скл. м³/ч) и барабанных рубильных машинах польской фирмы «Цекап» (12 м³/ч).

Технологическая щепа после измельчения, сортировки и доизмельчения обычно имеет состав по длине от 25 до 30 мм и толщине от 1,5 до 3,0 мм. При этом щепа размером до 15 мм по длине волокна должна составлять не менее 80% от общей ее массы. Масса 1 м³ щепы при влажности 20% 230–250 кг и зависит от содержания в ней смолистых веществ.

Измельченная щепа транспортером и элеватором подается в бункер экстракционного отделения, откуда поступает в экстракторы.

Экстракция проводится обработкой щепы бензином. Это сложный и малоизученный процесс. Чтобы извлечь смолистые вещества, растворитель проникает в толщу щепы и пропитывает ее. Проникновение бензина происходит под действием капиллярных, электрокинетических, диффузионных и гидростатических сил. Смолистые вещества переходят в растворитель по законам молекулярной и конвективной диффузии. На скорость диффузии оказывают влияние множество факторов.

В промышленной практике существуют следующие методы экстракции: периодический, батарейный и непрерывный. Наиболее эффективный батарейно-противоточный метод. Несколько (6–10) экстракторов соединяют друг с другом в батарею. Технологический процесс заключается в том, что рабочий растворитель подается в нижнюю часть хвостового экстрактора (щепа с низким содержанием смолистых веществ) и прокачивается через батарею экстракторов от хвостового до головного (свежая щепа). Проходя последовательно экстракторы, растворитель обогащается смолистыми веществами и отбирается из верхней части головного экстрактора вместе с парами бензина и воды. Крепкий раствор смолистых веществ называется мисцелла (концентрация 4–6% смолистых веществ). Мисцелла поступает в выносной испаритель, где происходит ее концентрирование. Мисцелла после упаривания содержит 220–250 г/л канифоли и подвергается дальнейшей переработке. Из нее регенерируют бензин, получают неосветленную канифоль и скипидар-сырец.

Обессмоленную щепу после отдувки бензина выгружают из экстрактора и используют для получения ДСП, ДВП, активных углей и в качестве топлива.

Неосветленная канифоль выпускается как товарный продукт или подвергается модификации либо осветлению. Скипидар-сырец с массовой долей бензина 30–40% и плотностью 790–810 кг/м³ подвергают ректификации, выделяя бензин, товарный скипидар и флотомасло-сырец. Переработку мисцеллы и ректификацию скипидара-сырца ведут на установках непрерывного действия.

Для придания канифоли стойкости к действию света и окислению ее подвергают различным химическим превращениям, получая так называемую модифицированную канифоль. Канифоль применяют в бумажной, кабельной, лакокрасочной, шинной и других отраслях промышленности.

3.6.4. Методы безотходной переработки древесной зелени

Растительная зелень (как травяная, так и древесная) содержит углеводы, белки, жиры, минеральные и биологически активные вещества, комплексы витаминов, гормонов, ферментов, а также хлорофилл, стеринны, защитные вещества.

Биологически активные вещества придают ей разнообразные лечебные и укрепляющие здоровье свойства. Проводится интенсивная

разработка способов практического использования древесной зелени для лечебных целей. Древесная зелень применяется в качестве корма для животных. Широко внедряется способ получения зеленой витаминной муки. Технологический процесс производства хвойно-витаминной муки включает следующие операции: измельчение древесной зелени, сушка скоростным методом в барабанной сушилке, размол древесной зелени в молотковой дробилке и затаривание витаминной муки в мешки. Витаминная мука находит широкое применение в качестве витаминной добавки в животноводстве, звероводстве и птицеводстве. Добавки витаминной муки в рационы кормов способствуют более эффективному приросту массы животных, увеличению удоев, яйценоскости в птицеводстве, улучшению качества шкур в пушном звероводстве.

В результате химической переработки древесной зелени можно получать следующие продукты: эфирное масло, хвойный натуральный экстракт, паста хвойная хлорофилло-каротиновая, хвойный хлорофиллин натрия, концентрат провитаминный, паста балзамическая, терпеноксамат.

Получение эфирного масла. Технология получения основана на способности масла отгоняться с водяным паром, его нерастворимости в воде и различии в плотности масла и воды. Оборудование установки состоит в основном из следующих аппаратов: котла-паропреобразователя, перегонного чана, холодильника, флорентины.

Хвойную лапку загружают в перегонный чан и пропускают через нее водяной пар. Смесь паров воды и масла конденсируется в холодильнике и конденсат во флоринтине разделяется на воду и эфирное масло. Выход масла 1,5–3,0% от массы лапки. Эфирное масло состоит из терпеновых углеводородов, спиртов, в основном борнеола и его уксуснокислого эфира борнил-ацетата, который придает основную ценность эфирному маслу. Содержание его в масле от 30 до 43%, борнеола от 3 до 10%, камфена от 18 до 20%, остальное – скипидар. Хвойные эфирные масла находят широкое применение в парфюмерии, мыловарении, производстве товаров бытовой химии, дезодорантов, репеллентов (терпеноксамат), а также для получения лечебных препаратов.

Получение хвойного натурального экстракта для ванн. Процесс начинается с отгонки эфирного масла из древесной зелени сосны и ели. Выход масла 0,10–0,15%. Затем лапку дважды заливают водой и кипятят. Водный экстракт вместе с конденсатом

из перегонного чана упаривают до 50% сухих веществ, добавляют 1% эфирного масла и получают жидкий хвойный экстракт для лечебных ванн. Получают также и твердый экстракт, для чего в 50%-ный жидкий экстракт загружают высушенную и размолотую поваренную соль. Смесь перемешивается и уваривается при температуре 125°C. Состав экстракта хвойного в брикетах, г: экстракт хвойный натуральный – 20; хлорид натрия – 30; масло эфирное хвойное – 0,1. Масса брикета 50 г. Применяется как лечебное средство для приготовления хвойных ванн.

Выход около 10% от массы хвойной лапки.

Для получения 1 т экстракта 50%-ной концентрации требуется 5,8 т древесной зелени (50%-ной влажности), а для получения 1000 шт. брикетов массой по 50 г расходуется 40 кг жидкого (50%-ного) экстракта и 35 кг поваренной соли.

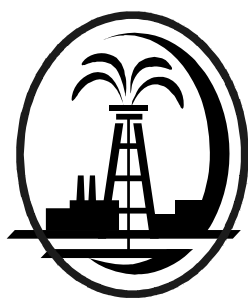
Получение хвойной хлорофилло-каротиновой пасты. Паста представляет собой густую водную эмульсию растворимых в бензине веществ хвойной лапки. Паста состоит из натриевых солей жирных и смоляных кислот, неомыляемых веществ. Это фитонцидный, поливитаминный препарат, стимулирующий процессы заживления ран на коже и слизистых оболочек. Используется для изготовления зубных паст, мыла, кремов для бритья.

Технологический процесс получения состоит в том, что свежую хвойную лапку измельчают, затем она поступает в экстрактор, где экстрагируется бензином. Бензиновый экстракт отстаивается в отстойниках, где выделяются воскообразные продукты (воск-сырец). Затем бензиновый экстракт поступает в перегонный куб, где происходит отгонка бензина и эфирных масел. Полученные в кубе смолистые вещества поступают в омылитель, где омыляются 40%-ным раствором NaOH и разбавляются водой до 40–50%-ной влажности.

Выходы продуктов по описанной схеме из 1 т древесной зелени составляют: хлорофилло-каротиновой пасты 50–60 кг, хвойного воска 25 кг, тяжелого эфирного масла 0,14 кг.

Получение хлорофиллина натрия. Процесс получения состоит из нескольких стадий: измельчение древесной зелени; экстракция измельченной древесной зелени бензином; охлаждение и фильтрация бензинового экстракта древесной зелени (для отделения воскообразных продуктов); омыление экстракта водным раствором гидроксида натрия (30%-ным); отделение бензинового

раствора неомыляемых веществ; разложение водного раствора омыленных смолистых веществ разбавленной серной кислотой (15%-ной до $\text{pH} = 1-3$); отмывка кислот (смоляных, жирных) от хлорофиллина-сырца и промывка его водой (хлорофиллиновые кислоты – это трикарбоновые кислоты, нерастворимые в воде и бензине); нейтрализация хлорофиллина-сырца углекислым натрием в 20%-ном водном растворе этилового спирта (для нейтрализации 1 кг хлорофиллина-сырца расходуется 200 г соды и 10 л 20%-ного этанола); отгонка этилового спирта. Хлорофиллин натрия может быть получен в виде порошкообразного и пастообразного продукта и используется в качестве биоактивной добавки в парфюмерно-косметической промышленности. Сухой препарат хлорофиллина натрия представляет собой порошок темно-зеленого цвета, жирный на ощупь, хорошо растворимый в воде и спирте. Хлорофиллин натрия содержит 25–30% хлорофилла, 60–65% солей жирных и смоляных кислот и около 4–5% неомыляемых веществ.



Глава 4 ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

4.1. Технология крупнотоннажных производств органических продуктов

4.1.1. Продукты и сырье промышленности основного органического синтеза

К продуктам основного органического синтеза относятся алканы, алкены, арены и их производные. Промышленность основного органического синтеза в больших масштабах производит разнообразное сырье для производства других органических соединений, в частности мономеры, а также продукты, используемые в народном хозяйстве в качестве растворителей, хладагентов, ядохимикатов, высококипящих теплоносителей, антифризов, добавок к топливу, моющих средств и пр. Ассортимент и объем выработки продуктов основного органического синтеза возрастают с каждым годом.

Мономеры – простые органические вещества, из которых полимеризацией или поликонденсацией получают синтетические каучуки, смолы и другие высокомолекулярные продукты. Важнейшие мономеры, перерабатываемые в высокомолекулярные соединения методами полимеризации, сополимеризации и поликонденсации, – этилен, пропилен, изобутилен, хлористый винил, адипиновая кислота, диметиловый эфир терефталевой кислоты и др.

Растворители – углеводороды, спирты, кетоны, кислоты, простые и сложные эфиры, галогенорганические соединения и др.

Органические ядохимикаты – хлор- и фторпроизводные углеводородов, фосфорорганические соединения, различные эфиры и пр.

Синтетические моющие средства (детергенты), изготавливаемые из продуктов нефте- и газоперерабатывающей промышленности, во многих отношениях превосходят обычные жировые мыла,

получаемые из растительных и животных жиров. Синтетические моющие средства обладают моющим действием в нейтральной, кислой и жесткой воде. Они не гидролизуются, их водные растворы в ряде случаев не имеют щелочной реакции.

Смазочные материалы для двигателей и механизмов, работающих при очень низких (-60°C) и при высоких температурах (300°C и выше). В качестве смазочных материалов применяются некоторые сложные эфиры многоатомных спиртов и двухосновных карбоновых кислот, низкомолекулярные продукты полимеризации этилена и других ненасыщенных соединений, кремнийорганические соединения, фтор- и хлорфторпроизводные углеводородов.

Фреоны – хлор-, фторуглеводороды, используемые как хладагенты в компрессионных и абсорбционных холодильных установках. Наиболее распространен фреон-12 (дихлордифторметан CF_2Cl_2).

Антифризы – органические жидкости, замерзающие при низких температурах; к ним относятся этиленгликоль, глицерин, водные растворы этанола и метанола. Они применяются для охлаждения автомобильных и авиационных двигателей и в качестве гидравлических жидкостей в машинах, работающих при низких температурах.

Высококипящие органические теплоносители (ВОТ) применяются для обогрева до температур выше $150\text{--}180^{\circ}\text{C}$, когда использование насыщенного водяного пара становится затруднительным из-за слишком высоких его давлений. Наиболее распространенные высокотемпературные теплоносители – эвтектическая и азеотропная смесь дифенила и дифенилоксида (дифенильная смесь) и др.

Полупродукты: анилин, хлорбензол, одноатомные спирты, гликоли, глицерин, фенолы, ацетон и другие кетоны, карбоновые кислоты и их ангидриды, эфиры, нитрилы, нитросоединения, амिनосоединения и др. – вырабатываются промышленностью основного органического синтеза для других отраслей химической промышленности: лакокрасочной, фармацевтической, витаминной, шинной, резинотехнической, производства душистых веществ и др.

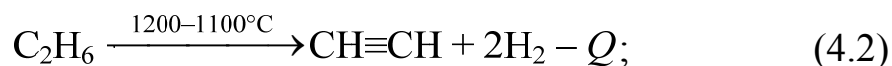
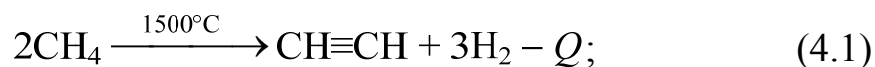
4.1.2. Сырье для промышленности органического синтеза

Сырьем для производства продуктов основного органического синтеза служат алканы, алкены, ацетилен и арены, а также оксид углерода и водород. Источником углеводородов, оксида углерода,

водорода являются нефть, уголь и природные горючие газы. Продукты основного органического синтеза получают при дегидрировании и гидрировании, гидратации и дегидратации, галогенировании, окислении и восстановлении, нитровании, сульфировании, алкилировании, изомеризации, этерификации и других процессах.

Дегидрирование углеводородов. При нагревании углеводородов до определенной температуры происходит разрыв углерод-углеродной связи (расщепление или крекинг) или углерод-водородной связи (дегидрирование). Направление процесса зависит от температуры, давления, наличия катализатора, продолжительности пребывания реагентов в зоне высоких температур.

Производство ацетилена крекингом метана. Термической обработке подвергаются низшие алканы. Сырьем для получения ацетилена служат метан или смеси углеводородов, содержащиеся в природном газе или в жидких нефтяных фракциях. При высоких температурах протекают реакции крекинга углеводородов:



Термодинамический расчет условий реакции крекинга метана показывает, что большой равновесный выход ацетилена достигается при температурах выше 1200°C , при которых реакции можно считать практически необратимыми. При таких высоких температурах скорости газовых реакций очень велики и поэтому образовавшийся ацетилен быстро разлагается на углерод и водород:



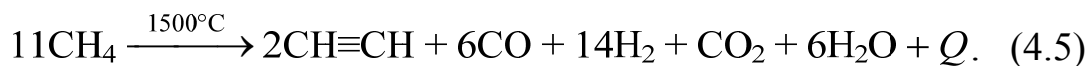
Исходя из этого, концентрация ацетилена будет тем больше, чем меньше время пребывания реакционного газа в области высоких температур. С другой стороны, ниже 1200°C в присутствии водорода ацетилен по сравнению с другими углеводородами (C_2H_4 , CH_4) становится термодинамически неустойчивым. Поэтому продукты реакции следует резко охладить сразу же на выходе из реакционной зоны. При 100°C и ниже ацетилен разлагается

очень медленно. Различают следующие виды высокотемпературного крекинга:

- 1) термический крекинг;
- 2) термоокислительный пиролиз – термическое разложение углеводородов в присутствии кислорода;
- 3) электрокрекинг – разложение углеводородов в пламени электрической дуги.

Термический крекинг метана осуществляется в печах регенеративного типа. Печь имеет огнеупорную насадку, представляющую собой горизонтально расположенные фасонные пластины из почти чистого глинозема. В насадке по всей длине печного канала проходят цилиндрические ходы, по которым движутся газы. Насадка разогревается до 1400–1600°C продуктами горения, получаемыми при сжигании небольшого количества природного газа, после чего через нее пропускается газ, подлежащий крекингу. После охлаждения насадки она снова разогревается, и процесс повторяется. Таким образом, работа регенератора периодическая. Для непрерывного получения ацетилена печь имеет два регенератора, которые через определенные промежутки времени переключаются на разогрев и рабочий цикл, или устанавливаются две печи. Продукты реакций крекинга содержат около 7–10% ацетилена.

Термоокислительный пиролиз проводят при высоких температурах, которые достигаются при неполном окислении метана. Для этого в реактор подают смесь метансодержащего газа, например природного газа с кислородом. При этом одновременно с ацетиленом образуются оксид углерода, водород, диоксид углерода, водяные пары:



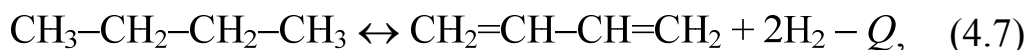
Электрокрекинг – процесс, при котором перерабатываемый газ нагревается при прохождении через электрическую дугу. В пламени дуги температура газа достигает 1600°C. Для быстрого охлаждения продуктов реакции и вымывания из них сажи в нижнюю часть трубы впрыскивается вода. При содержании метана в исходном газе 92–93% продукты реакции имеют состав: 13–14% ацетилена и его гомологов, 1% этилена, 50–55% водорода и 30–35% непрореагировавшего CH_4 . Степень превращения метана около 50%.

Ацетилен из продуктов крекинга выделяется при помощи растворителей избирательного действия, например диметилформамида, N-метилпирролидона-2 и др. В настоящее время разрабатывается способ получения ацетилена из метана природного газа при помощи «холодной плазмы» при 4500–5000°C. Помимо углеводородных газов источником получения ацетилена служит карбид кальция, который разлагается водой по реакции



Ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит примеси NH_3 , PH_3 , AsH_3 , H_2S и др., многие из которых являются ядами для катализаторов органического синтеза. Примеси удаляются промывкой раствором бихромата в серной кислоте или другими окислителями. Из сравнения технико-экономических показателей производства ацетилена различными методами видно, что наиболее перспективен термоокислительный пиролиз метана.

Производство бутадиена (дивинила). Получение бутадиена дегидрированием бутана, содержащегося, например, в газах нефтепереработки, проводят в одну стадию по реакции



или в две стадии через бутилен:



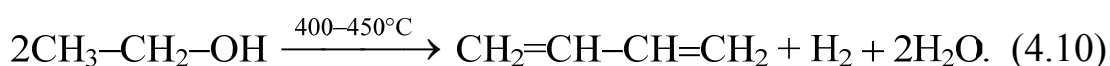
Согласно принципу Ле Шателье, понижение давления и повышение температуры увеличивает равновесную степень превращения (конверсию). В промышленности процесс проводят под атмосферным давлением при 550–575°C в присутствии алюмохромового катализатора. Во избежание необратимой дезактивации катализатора влагой газы, поступающие в контактный аппарат, предварительно осушаются. В результате побочных реакций катализатор блокируется углеродистыми соединениями, снижающими его активность. Катализатор регенерируют, выжигая углеродистые соединения с его поверхности, для чего аппарат продувают воздухом.

Для дегидрирования применяют реакторы с неподвижным слоем катализатора или реакторы с кипящим слоем катализатора, аналогичные реакторам для каталитического крекинга нефти.

Степень конверсии *n*-бутана за один проход газа через катализатор составляет 40–60%; при более высоких степенях конверсии увеличивается протекание побочных процессов.

Бутадиен в смеси с другими углеводородами абсорбируют маслом из продуктов реакции и отгоняют их из абсорбента, а затем из смеси углеводородов дивинил экстрагируют, поскольку вследствие близости температур кипения бутадиена и бутиленов ректификация нецелесообразна. Для экстракции применяется водно-аммиачный раствор ацетата меди (I). Бутадиен образует водорастворимые комплексы с солями меди (I) и аммиаком. При кипячении водного раствора комплексного соединения оно разлагается, выделяется бутадиен-сырец, который очищается и ректифицируется.

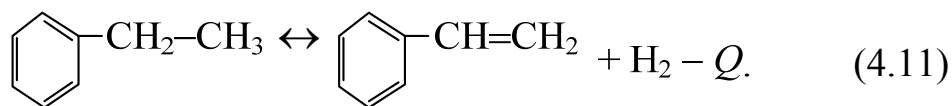
Получение бутадиена (дивинила) по способу С. В. Лебедева протекает при одновременном дегидрировании и дегидратации этилового спирта:



Это гетерогенно-каталитический процесс; катализатором служит смесь оксида цинка с оксидом алюминия. Оксид цинка способствует отщеплению водорода, оксид алюминия – отщеплению воды; при этом образуются побочные продукты: альдегиды, высшие спирты, эфиры.

Дивинил применяется как сырье в производстве синтетического каучука.

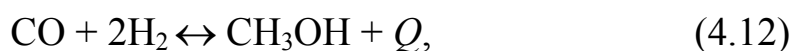
Производство стирола (винилбензола или фенилэтилена). Стирол получается при дегидрировании этилбензола:



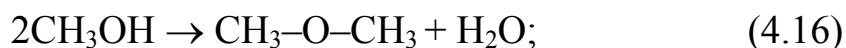
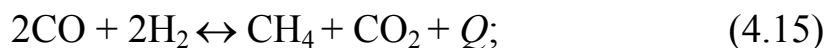
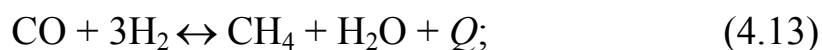
Согласно принципу Ле Шателье, повышенные температуры способствуют более полному протеканию реакции. Оптимальная температура 600–630°C; при более высоких температурах начинается распад этилбензола и стирола с образованием бензола, толуола и смолообразных продуктов. Снижение давления с атмосферного до 10 МПа увеличивает степень превращения этилбензола примерно в 2,5 раза. Дегидрирование проводится при 560–600°C в реакторах, аналогичных реакторам для дегидрирования *n*-бутиленов. Катализаторами служат оксиды железа, магния, цинка, меди и др.

Процессы гидрирования. Синтезы, основанные на взаимодействии оксида углерода и водорода, как правило, проводятся в присутствии катализаторов. В зависимости от применяемого катализатора, температуры, давления и соотношения $\text{CO} : \text{H}_2$ в реакционных газах получают продукты различного состава. Рассмотрим получение метилового спирта.

В настоящее время метиловый спирт преимущественно производят из оксида углерода и водорода, получаемых конверсией метана. Метиловый спирт образуется по уравнению реакции



которая обратима и протекает с выделением тепла и уменьшением объема. В связи с этим для сдвига равновесия реакции слева направо необходимо понижать температуру и повышать давление. Вместе с тем при обычных температурах синтез метанола протекает крайне медленно. Поэтому для его ускорения процесс проводят при высоких температурах (около 400°C) в присутствии цинк-хромового катализатора. Давление в промышленных установках поддерживают около 250 МПа. Наряду с образованием метанола в процессе протекают параллельные и последовательные реакции:

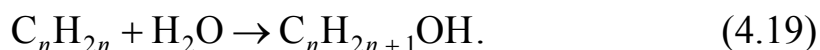


Селективность процесса зависит от температуры, давления и свойств катализатора. Парогазовая смесь, выходящая из контактного аппарата, содержит от 5 до 20% метанола. После конденсации из нее метанола и других продуктов для увеличения степени использования сырья непрореагировавшие газы возвращаются в контактный аппарат, т. е. процесс проводится по циклической схеме. Кроме давления, температуры и катализатора на степень контактирования влияет также объемная скорость газовой смеси. С увеличением объемной скорости степень превращения за один

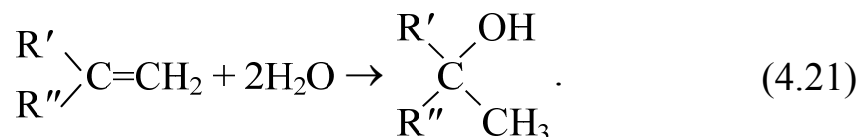
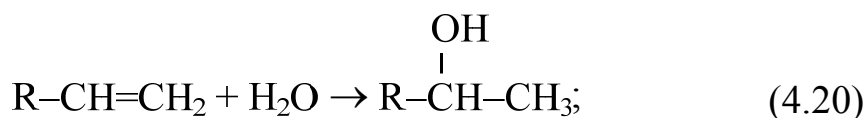
проход газа через катализатор уменьшается. Однако при этом производительность катализатора возрастает. Синтез метанола на заводах проводят при объемных скоростях $10\,000\text{--}30\,000\text{ ч}^{-1}$. Чтобы сместить равновесие в сторону образования метанола, процесс проводят с избытком водорода против стехиометрического при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2$, равном $1 : 4$.

Метанол получается также при сухой перегонке древесины и в процессе неполного окисления метана. Метиловый спирт используется как сырье для получения формальдегида, метилового эфира акриловой кислоты, антидетонационных смесей, лаков, красителей и других продуктов, а также в качестве растворителя, добавки к моторному топливу. Метиловый спирт – сильный яд с резко выраженным кумулятивным действием. При попадании внутрь он вызывает тяжелое поражение зрения, а затем смерть.

Гидратация углеводов. При гидратации алкенов образуются одноатомные спирты:



Согласно правилу В. В. Марковникова, атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода, а гидроксил – к наименее гидрогенизированному. Поэтому все алкены, кроме этилена, при гидратации образуют вторичные или третичные спирты:



Этилен при гидратации образует первичный спирт – этиловый:



Присоединение воды к алкенам осуществляется прямым и косвенным методами.

Прямой метод заключается в непосредственном взаимодействии воды с алкеном в присутствии катализаторов. Катализаторами служат фосфорная кислота и ее соли, серная кислота, оксиды

алюминия, вольфрама, некоторые органические соединения и др. Гидратация газообразных алкенов происходит с уменьшением числа молей, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, равновесная степень превращения увеличивается при повышении давления. Скорость гидратации зависит от строения алкена и длины его углеродной цепи. Наибольшая скорость гидратации у алкенов с разветвленной углеродной цепью: чем короче углеродная цепь алкена, тем труднее он гидратируется.

При гидратации алкенов протекают побочные процессы, в результате которых образуются простые эфиры и продукты полимеризации алкенов.

Производство спиртов методом гидратации алкенов – один из наиболее важных процессов промышленного органического синтеза.

Изомеризация и алкилирование углеводородов. Изомеризация – изменение строения молекул углеводородов без изменения их молекулярной массы и состава – нашла практическое применение для получения углеводородов с разветвленной цепью, которые, например, используются для повышения детонационной стойкости моторных топлив. Так, изопентан $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, получаемый изомеризацией *n*-пентана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, имеет октановое число 105,7, в то время как *n*-пентан обладает октановым числом 88,7. Большое значение имеет изомеризация *n*-бутана. При этом получается изобутан – сырье для производства изобутилена, широко применяемого в производстве некоторых видов синтетических каучуков, используемого в качестве добавок к смазочным маслам, в производстве моющих средств, пластмасс. Изомеризация *n*-бутана осуществляется при температуре от 175 до 225°C, давлении 120–150 МПа в присутствии катализатора безводного хлорида алюминия. При однократном прохождении газа через катализатор степень превращения *n*-бутана составляет 40–50%, при повторном пропуске газа выход изобутана увеличивается до 90%.

Алкилирование – введение алкильной группы в молекулу органического соединения. Алкилирование углеводородов жирного ряда заключается во взаимодействии алкенов с изоалканами. Процесс идет как в присутствии катализаторов, так и без них. Каталитический процесс проводится при обычной температуре или при охлаждении и давлении, близком к атмосферному. Катализаторами служат 96%-ная серная кислота, жидкий фтористый водород и др. В отсутствие катализаторов алкилирование алканов проводится под

давлением 300–350 МПа и при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$. При алкилировании углеводородов с более высокой молекулярной массой получают высокооктановые добавки к моторным топливам.

Алкилирование аренов алкенами, например бензола этиленом, осуществляется при 100°C и в присутствии катализатора безводного хлорида алюминия. При этом получается этилбензол – исходное сырье для производства стирола. В качестве катализатора вместо безводного хлорида алюминия часто используется катализаторный комплекс AlCl_3 с диэтилбензолом и хлористым водородом. Процесс алкилирования проводится в алкиляторе, представляющем собой полую колонну высотой 10 м, футерованную графитовыми плитками и снабженную рубашкой, через которую для ускорения начала процесса пропускают пар. При установившемся режиме работы аппарата через рубашку пропускают холодную воду для отвода части реакционного тепла.

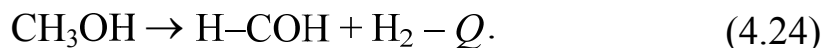
Процессы окисления. Неполное окисление углеводородов получило значительное распространение в современном промышленном органическом синтезе. При этом получают спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, органические кислоты, ангидриды и эпоксисоединения.

Окисление алканов производится большей частью воздухом, в некоторых случаях кислородом, озоном, водяным паром, оксидами азота. Низкомолекулярные углеводороды ($\text{C}_1\text{--C}_6$) окисляются в газовой фазе при атмосферном давлении и при 500°C в присутствии катализаторов: металлов, их оксидов и солей. Окисление высших алканов и насыщенных циклических углеводородов осуществляется обычно в жидкой фазе.

Производство формальдегида. Получение формальдегида окислением метанола широко распространено в промышленности. Этот технологический процесс изучен и разработан Е. И. Орловым. Пары метилового спирта окисляются кислородом воздуха при $500\text{--}700^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора серебра, нанесенного на пемзу:



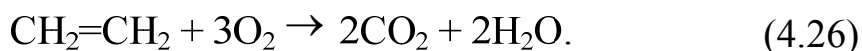
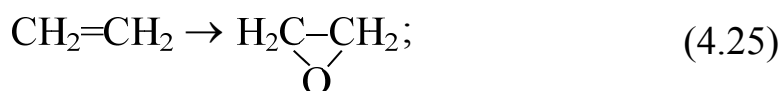
При подаче воздуха в количестве, несколько меньшем стехиометрического, частично протекает эндотермическая реакция дегидрирования метилового спирта:



Формальдегид используется в производстве фенолоформальдегидных, карбамидных, меламиновых и других смол, уротропина, гликолевой кислоты, этиленгликоля, глицерина, красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и др. Водный раствор формальдегида – формалин – используется как дезинфицирующее средство.

Производство оксида этилена. Оксид этилена получают прямым окислением этилена.

Прямое окисление этилена производится воздухом или техническим кислородом. При окислении кислородом применяется 98%-ный этилен. Окисление осуществляется на серебряном катализаторе при 220–280°C и давлении 50–250 МПа. При этом одновременно протекают две реакции:



Содержание этилена в газовой смеси должно быть ниже 2,75 об. %, что соответствует нижнему пределу взрываемости этилена в этиленовоздушной смеси. При указанной концентрации этиленовоздушной смеси не более 55–60% этилена окисляется до оксида этилена, а 40–45% – до CO_2 и H_2O . Выход оксида этилена понижается в присутствии алканов. При наличии в газе гомологов этилена при окислении развиваются высокие температуры и затрудняется отвод выделяющегося тепла. Наличие ацетиленов в исходной газовой смеси недопустимо, так как с серебром он образует взрывчатый ацетиленид серебра. Кроме того, ацетилен является контактным ядом катализатора окисления этилена.

Для окисления этилена применяются трубчатые контактные аппараты с неподвижным или с кипящим слоем катализатора, находящимся в трубках. Оксид этилена обладает высокой реакционной способностью, поэтому используется в процессах синтеза многих органических соединений: в производстве растворителей, пластических масс, взрывчатых веществ, антифризов, синтетических душистых веществ и т. д.

Окисление аренов. Скорость окисления аренов различна. Бензол – один из углеводородов, наиболее стойких к окислению. Однако при прямом его окислении кислородом воздуха получается

фенол с низким выходом. В настоящее время фенол получают из производных бензола.

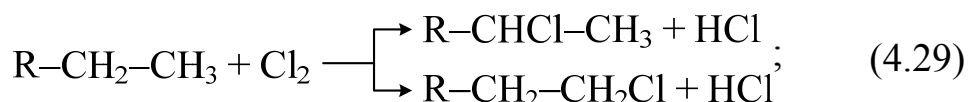
Кумольный метод производства фенола заключается в том, что изопропилбензол (кумол) окисляют и образующийся при этом гидропероксид изопропилбензола обрабатывают серной кислотой с получением фенола и ацетона:



Повышение давления способствует протеканию реакции (4.27); повышение температуры обеспечивает необходимую скорость процесса.

На практике окисление кумола кислородом воздуха осуществляется при 30 МПа и 110°C в барботажной колонне. После отгонки непрореагировавшего изопропилбензола получают жидкость, содержащую 90–92% гидроперекиси изопропилбензола, которую обрабатывают серной кислотой при 40–60°C в реакторе, снабженном мешалкой и охлаждающей рубашкой. Продукты разложения, содержащие фенол и ацетон, нейтрализуют и ректифицируют для получения технических продуктов.

Галогенирование углеводородов. Среди процессов галогенирования широкое распространение получили процессы хлорирования углеводородов. Их ценные свойства и доступность элементарного хлора, необходимого для их получения, способствовали развитию производства хлорорганических соединений. Хлор в углеводородах может замещать водородные атомы или присоединяться по месту ненасыщенных связей между атомами углерода:

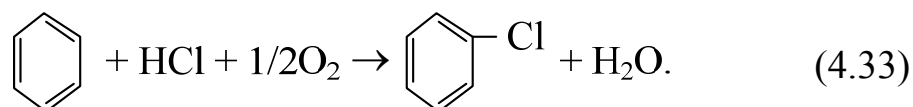


Для хлорирования могут использоваться не только хлор, но и хлорсодержащие соединения: хлористый сульфурил SO_2Cl_2 ,

фосген COCl_2 , четыреххлористый углерод CCl_4 и др. Большой практический интерес представляет процесс хлорирования углеводородов хлористым водородом, так называемое гидрохлорирование, например



а также окислительное гидрохлорирование углеводородов:



Хлорирование углеводородов проводится в паровой и жидкой фазах различными способами: при нагревании (термическое хлорирование), в присутствии катализаторов (каталитическое хлорирование), при специальном освещении реагирующих компонентов (фотохимическое хлорирование).

Термическое хлорирование обычно применяется для получения хлоридов низших углеводородов. Например, метан реагирует с хлором трудно, поэтому его хлорируют при высокой температуре. Гомологи метана хлорируются легче, чем метан, и при более низких температурах.

Каталитическое хлорирование углеводородов проводится чаще всего в жидкой фазе, причем газообразные углеводороды предварительно растворяют в хлорорганических растворителях. Поскольку катализатор снижает энергию активации, в его присутствии хлорирование протекает при более низких температурах, чем при термическом хлорировании. Например, в присутствии катализатора четыреххлористый углерод образуется при 250–300°C; без катализатора в процессе термического хлорирования – при 460°C. Катализаторами служат хлориды металлов (Cu, Sb, Sn, Si) и металлоидов (I, S), нанесенные на высокопористые материалы (пемзу, активированный уголь, силикагель), а также органические соединения – пероксид бензоила и некоторые нитрилы. Наиболее активным катализатором является хлорид меди CuCl_2 , нанесенный на пористый носитель (пемзу, силикагель, активированный уголь).

Фотохимическое хлорирование – процесс хлорирования, ускоряемый действием света. Элементарный механизм этого процесса заключается в активации молекул реагирующих веществ

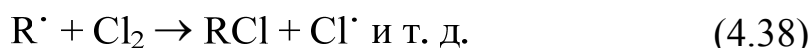
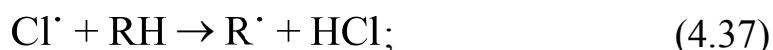
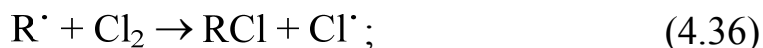
при поглощении фотонов. Под действием лучистой энергии хлор диссоциирует на атомы:



которые затем взаимодействуют с углеводородом (RH). При этом образуется свободный углеводородный радикал R^\cdot и отщепляется хлористый водород:



Углеводородный радикал реагирует с другой молекулой хлора и образует хлорпроизводные углеводорода и один атом хлора:

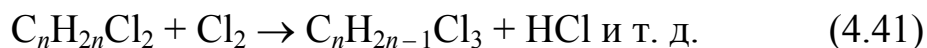


Таким образом, хлорирование углеводородов относится к цепным реакциям.

Хлорпроизводные углеводороды: четыреххлористый углерод CCl_4 , метиленхлорид CH_2Cl_2 , трихлорэтилен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, дихлорэтан $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и др. – применяются в качестве растворителей. При переработке ряда хлорпроизводных получают спирты (аллиловый, амиловый), каучукоподобные материалы (тиокол, полихлоропрен), синтетические полимеры (поливинилхлорид, энант), антидетонаторы (тетраэтилсвинец) и др. В промышленных масштабах производятся хлорфтор- и фторпроизводные углеводородов, используемые в качестве хладагентов, высокотемпературных теплоносителей, смазочных и трансформаторных масел.

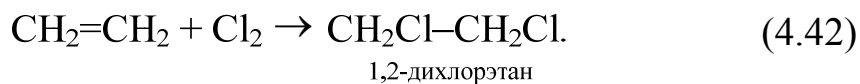
Перфторуглеводороды – производные углеводородов, у которых все атомы водорода замещены фтором: C_nF_{2n} , $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и др. – химически стойкие вещества, применяемые в качестве инертных растворителей, неокисляющихся высокотемпературных смазок, теплоносителей, диэлектриков для токов высокой и сверхвысокой частоты и исходных веществ в производстве химически и термически стойких полимеров – фторопластов.

Хлорирование алканов заключается в замещении атома водорода хлором с образованием хлористого водорода. При этом получают моно-, ди-, три- и полихлориды. Практически в процессе хлорирования образуется смесь хлоридов:



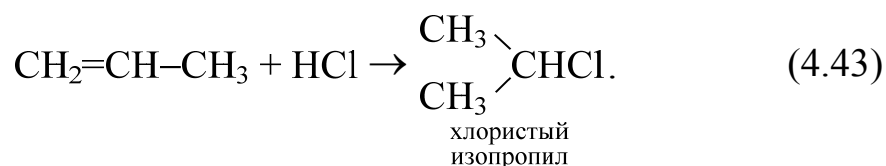
В зависимости от условий процесса в смеси преобладает какой-либо один из хлоридов.

При *хлорировании алкенов* может происходить замещение атомов водорода, как при хлорировании алканов, а также присоединение атомов хлора по двойной связи с образованием насыщенных соединений, например



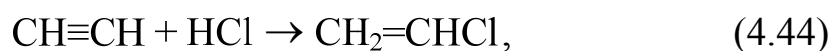
Скорость хлорирования возрастает с увеличением молекулярной массы алкена, повышением температуры и введением избытка галогена.

Гидрохлорирование алкенов – взаимодействие алкенов с хлористым водородом – протекает с образованием монохлорпроизводных, например



По правилу В. В. Марковникова, атом галогена присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода, поэтому при гидрогалогенировании алкенов образуются только вторичные и третичные галогенопроизводные. Одновременное присоединение галогенов и замещение атомов водорода галогенами приводит к образованию полигалогенных соединений.

Хлористый винил получается при гидрохлорировании ацетилена:



или при дегидрохлорировании дихлорэтана:

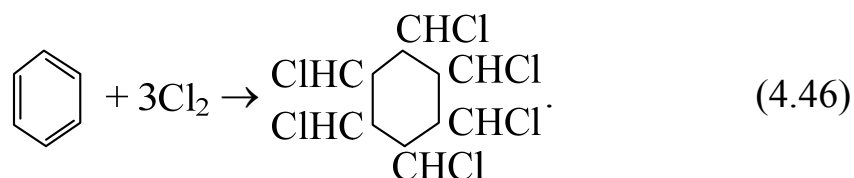


В промышленности гидрохлорирование ацетилена проводится в жидкой или газовой фазе. Последний способ более перспективен,

так как для его осуществления требуется аппаратура меньшего объема, и процесс может быть легко автоматизирован. Гидрохлорирование ацетилена в газовой фазе производится при 170°C.

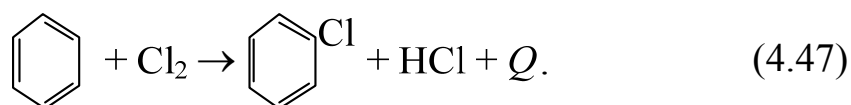
Винилхлорид – важнейшее сырье для получения полимеров, необходимых в производстве пластических масс и синтетических волокон. При хлорировании полимера винилхлорида (поливинилхлорида) получается перхлорвиниловая смола, содержащая 64–65% хлора (поливинилхлорид содержит 55–56% хлора). Хлорирование поливинилхлорида проводится в хлорорганическом растворителе (хлорбензоле, дихлорэтане и др.) при 110–115°C. При употреблении низкокипящего растворителя процесс проводится под давлением. Перхлорвиниловая смола применяется в производстве лаков, эмалей и синтетического волокна – хлорина.

Хлорирование аренов может протекать несколькими путями. В зависимости от условий процесса атомы хлора могут присоединяться или замещать атомы водорода в ядре и в боковой цепи. При фотохимическом хлорировании в отсутствие катализатора происходит присоединение хлора и образуются хлорпроизводные циклических углеводородов: например, при хлорировании бензола образуется гексахлорциклогексан:



Водород бензольного ядра замещается на атомы хлора при сравнительно невысоких температурах в присутствии катализаторов железа или его солей. Сначала образуется моноклорбензол, затем дихлорбензол, трихлорбензол и т. п. Хлор замещает атомы водорода в боковой цепи аренов при более высоких температурах в отсутствие катализатора.

Получение хлорбензола осуществляется по уравнению реакции



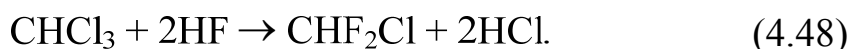
в присутствии катализатора хлорида железа (III).

Бензол и хлор непрерывно поступают в нижнюю часть реактора, в котором происходит образование хлорбензола и небольших количеств полихлоридов. Выделяющееся реакционное тепло

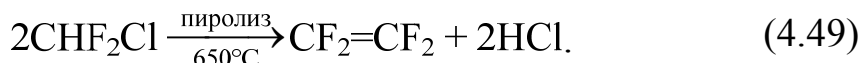
отводится охлаждающей водой или расходуется на испарение избытка бензола, вводимого в хлоратор, и частичное испарение образующегося хлорбензола.

Парогазовая смесь, содержащая выделяющийся при хлорировании хлористый водород, пары бензола, остатки влаги и некоторые газообразные примеси, выводится в верхней части хлоратора, охлаждается в графитовом холодильнике до -2°C , где конденсируются пары бензола. Жидкие продукты реакции, выводимые из средней части хлоратора: хлорбензол, полихлориды и непрореагировавший бензол – поступают на ректификацию для выделения из них хлорбензола. Хлорбензол применяется как полупродукт в производстве синтетических красителей, фенола, он является хорошим растворителем некоторых эфиров целлюлозы и других полимеров.

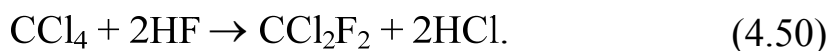
Фторхлорзамещенные алканов и алкенов используются для получения пластических масс – фторопластов. При взаимодействии хлороформа с фтористым водородом образуется дифторхлорметан:



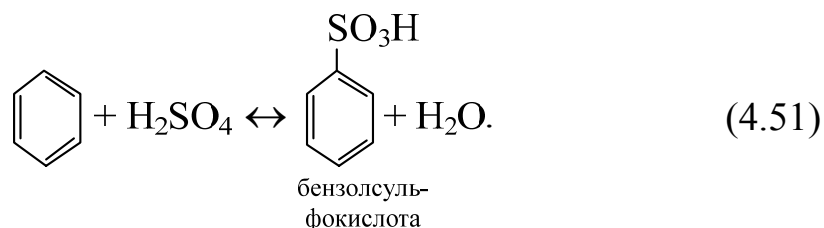
При пиролизе дифторхлорметана при 650°C в отсутствие катализатора образуется тетрафторэтилен – мономер, при полимеризации которого получается фторопласт-4 (тефлон):



При полимеризации трифторхлорэтилена $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ получается фторопласт-3. Важнейший фреон – дихлордифторметан (фреон-12) получается при взаимодействии фтористого водорода с четыреххлористым углеродом в присутствии катализатора – небольшого количества пентахлорида сурьмы:



Сульфирование углеводородов. Сульфирование – замещение водородных атомов исходных углеводородов на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ – проводят при помощи олеума, концентрированной серной кислоты, реже триоксидом серы, бисульфатами, бисульфитами и хлорсульфоновой кислотой $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$. Сульфирование – реакция обратимая; в присутствии воды образующаяся сульфокислота гидролизуеться:

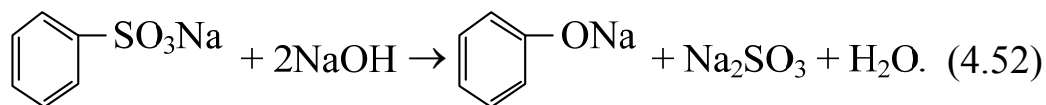


Направление реакции сульфирования, ее скорость зависят от строения сульфируемого вещества, концентрации серной кислоты, температуры, наличия катализатора. Легкосульфируемые соединения сульфируются купоросным маслом, трудносульфируемые – олеумом. Повышение концентрации серной кислоты и температуры увеличивают скорость сульфирования. Поскольку образующаяся при сульфировании вода разбавляет серную кислоту и тем самым замедляет реакцию, процесс проводят с избытком серной кислоты или олеума по сравнению со стехиометрическим. В зависимости от температуры и применяемого катализатора сульфогруппа в бензольном кольце занимает то или иное положение. Например, при сульфировании нафталина при 35–60°C образуется в основном β-сульфокислота, а при 160°C – преимущественно α-сульфокислота. Сульфирование осуществляется в реакторах-сульфураторах – чугунных или стальных резервуарах, снабженных мощными мешалками и паровыми рубашками. Иногда применяется электрообогрев.

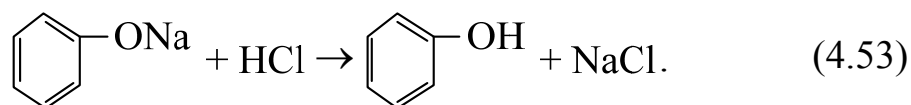
Процесс *получения бензолсульфокислоты* заключается в сульфировании бензола моногидратом.

Парофазный способ разработан и освоен под руководством профессора Р. К. Эйхмана. В этом способе реакция между моногидратом и парами бензола осуществляется в сульфураторе при 150–160°C. Пары воды удаляются из сульфуратора вместе с парами непрореагировавшего бензола. Из полученной сульфомассы в вакуумной колонне отгоняется непрореагировавший бензол. Сульфомассу обрабатывают сульфитом натрия. Бензолсульфокислота превращается в ее натриевую соль; при упаривании полученного раствора в осадок выпадает сульфат натрия, его отделяют, а концентрированный раствор натриевой соли бензолсульфокислоты используется в производстве фенола методом щелочного плавления.

Метод щелочного плавления позволяет получать фенол из натриевой соли бензолсульфокислоты; при этом образуется фенолят натрия:

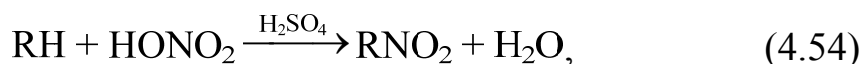


При 300–350°C сплавляют концентрированные растворы каустика и натриевой соли бензолсульфокислоты. Процесс проводится в чугунном аппарате с мешалкой. В качестве теплоносителя используется перегретая вода. При подкислении полученного фенолята натрия образуется фенол:



Из сравнения технико-экономических показателей различных способов производства фенола видно, что наиболее перспективен кумольный метод.

Нитрование углеводородов. Нитрование аренов в общем виде может быть представлено следующей схемой:



где R – радикал.

При нитровании образуется вода, разбавляющая азотную кислоту, что вызывает побочные реакции окисления углеводородов. Для связывания воды при нитровании добавляют концентрированную серную кислоту. При нитровании могут получаться мононитросоединения и полинитросоединения. Мононитросоединения получают при введении примерно стехиометрического количества азотной кислоты (1,0–1,5%-ного избытка или 5%-ного недостатка по сравнению с расчетным количеством). Полинитросоединения получают при 10–20%-ном избытке HNO_3 .

При нитровании выделяется большое количество тепла. Температура при нитровании регулируется с большой точностью, так как незначительное повышение температуры сверх заданного значения ускоряет реакции окисления, сопровождающиеся образованием газообразных оксидов азота. Иногда последнее обстоятельство является причиной взрыва реакторов-нитраторов. Для отвода тепла нитрования реакторы снабжены теплообменными элементами, в которые подается охлаждающая вода или рассол. *Нитробензол* получают нитрованием бензола нитрующей смесью, содержащей 32% HNO_3 и 60% H_2SO_4 , при 40°C.

Нитробензол – промежуточный продукт в анилиноокрасочной и фармацевтической промышленности. Он используется для получения анилина, бензидина, *n*-аминосалициловой кислоты (ПАСК) и др.

4.2. Переработка жидкого топлива

К жидким химическим топливам относятся нефть и продукты ее переработки (нефтепродукты), а также продукты гидрирования твердого топлива. В настоящее время практическое значение имеют только нефтепродукты, для производства которых сырьем является нефть.

Нефть, ее происхождение и состав. Нефтью называется жидкое ископаемое топливо, распространенное в осадочной оболочке литосферы Земли. Свое название нефть получила от персидского слова «нафта» – вытекающая, просачивающаяся.

В нефти различают углеводородную часть, неуглеводородную часть и минеральные примеси. Углеводородная часть нефти представляет собой раствор газообразных и твердых углеводородов в смеси жидких углеводородов различной природы и сложности. В низкомолекулярной части нефти, перегоняющейся до 350°C, содержатся вещества с молекулярной массой не более 250–300, а именно: алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические арены, углеводороды смешанного строения. В состав высокомолекулярной части нефти, перегоняющейся выше 350°C, входят вещества с молекулярной массой от 300 до 1000 – высокомолекулярные алканы, моно- и полициклические нафтены с боковыми цепями, арены с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения.

В зависимости от того, углеводороды какого класса преобладают в составе нефти, они подразделяются на алкановые, алкано-нафтеновые, нафтеновые, алкано-нафтенно-ареновые, нафтенно-ареновые, ареновые. Наиболее распространены нефти так называемого смешанного основания, в которых нельзя выделить определенный класс углеводородов. В соответствии с технологической классификацией нефти подразделяются на группы по выходу фракций, выкипающих до 350°C, по потенциальному содержанию масел, по содержанию парафина и др.

В неуглеводородную часть нефти входят разнообразные кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы), азотистые (производные пиридина и хинолина, амины) и сернистые (тиофен, тиоспирты и тиозфиры) соединения. По содержанию серы нефти бывают:

- малосернистые (с содержанием до 0,5%);
- сернистые (с содержанием от 0,5 до 2,0%);
- высокосернистые (с содержанием выше 2,0%).

Основная масса всех этих соединений концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Минеральные примеси в нефти составляют различные соли, перешедшие в нее из пластовых вод, механические примеси песка и глины и эмульгированная вода. В нефтях в весьма малых количествах содержатся такие элементы, как ванадий, никель, железо, титан, германий и др.

В природе нефть находится в виде нефтяных залежей. При достаточно большом объеме этих залежей они называются *нефтяными месторождениями*. В большинстве случаев нефтяные залежи расположены на глубине от 900 до 2300 м.

Нефтепродукты. В настоящее время вся извлекаемая из недр нефть подвергается переработке с целью получения из нее разнообразных *нефтепродуктов*, которые используют в качестве как целевых продуктов, так и сырья для дальнейшей переработки. Все нефтепродукты можно разделить на следующие группы.

1. Моторные топлива, в том числе:

- карбюраторное для поршневых двигателей с зажиганием от электрической искры (автомобильные и тракторные бензины);
- дизельное для поршневых дизельных двигателей с воспламенением от сжатия (дизельное топливо).

2. Котельные топлива для топок паровых котлов, генераторных установок, металлургических печей (мазут, гудрон).

3. Реактивное топливо для авиационных реактивных и газотурбинных двигателей (авиакеросины).

4. Смазочные масла для смазки трущихся деталей машин с целью уменьшения трения и отвода тепла (моторное, промышленное, турбинное, компрессионное, цилиндрическое масла).

5. Консистентные смазки для уменьшения трения между деталями, защиты от коррозии, герметизации соединений, содержащие загустители (мыла, церезин, силикаты).

6. Продукты, используемые для нефтехимического синтеза (мазут, широкая фракция и др.).

Нефтепродукты, используемые в качестве топлив и смазочных материалов, должны удовлетворять определенным требованиям. Так, основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства. К аналогичным характеристикам топлив для двигателей внутреннего сгорания относятся детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства, а для дизельных топлив также вязкость, температура застывания и коксуемость. Важнейшей характеристикой моторных топлив является их устойчивость к детонации – детонационная стойкость.

Детонацией называется особый ненормальный режим сгорания топлива в двигателе, при котором часть топливной смеси, находящаяся перед фронтом пламени, воспламеняется мгновенно, в результате чего скорость распространения пламени достигает 1500—2500 м/с. Это приводит к резкому скачкообразному возрастанию давления в цилиндре и возникновению ударной детонационной волны. На режиме детонации мощность двигателя падает, расход топлива увеличивается и ускоряется износ деталей.

Мерой детонационной стойкости для карбюраторных двигателей является октановое, а для дизельных двигателей цетановое числа. В основе их определения лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив.

Октановым числом (ОЧ) называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах изооктана (2,2,4-триметилпентана) в смеси с *n*-гептаном, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре карбюраторного двигателя, что и топливо.

При этом октановое число изооктана $\text{CH}_3\text{--C}(\text{CH}_3)_2\text{--CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_3$ принимается равным 100, а *n*-гептана $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_5\text{--CH}_3$ равным 0.

Октановое число зависит от класса, молекулярной массы и строения углеводорода, как это видно из нижеприведенных данных.

Октановое число повышается с увеличением молярной массы, степени разветвленности углеродной цепи и при переходе от

алканов к алкенам, циклоалканам и аренам с одинаковым числом углеродных атомов.

Цетановым числом (ЦТ) называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию в объемных процентах цетана (гексадекана) в смеси с α -метилнафталином, которая детонирует при той же степени сжатия в цилиндре дизеля, что и топливо.

При этом цетановое число цетана $C_{16}H_{34}$ принимается равным 100, а α -метилнафталина $C_{10}H_7-CH_3$ равным 0.

В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку и процессы первичной и вторичной переработки.

Подготовка извлеченной из недр нефти ставит целью удаление из нее механических примесей, растворенных солей и воды и стабилизацию по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти (первичные процессы) заключается в разделении ее на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является прямая гонка нефти.

Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, т. е. являются химическими процессами.

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

- а) по назначению:
 - процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
 - процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
 - процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
 - процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка).

б) по условиям протекания:

- термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов.

в) по состоянию перерабатываемого сырья:

- процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

Важнейшими из вторичных процессов является термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов.

Подготовка нефти к переработке. Извлеченная из скважин сырая нефть содержит попутные газы (50–100 м³/т), пластовую воду (200–300 кг/т) и растворенные в воде минеральные соли (10–15 кг/т), которые отрицательно сказываются на транспортировке, хранении и последующей переработке ее. Поэтому подготовка нефти к переработке обязательно включает следующие операции:

- удаление попутных (растворенных в нефти) газов или стабилизация нефти;
- обессоливание нефти;
- обезвоживание (дегидратация) нефти.

На крупных месторождениях нефти эти операции объединены в единую систему, включающую сбор, транспортировку и обработку нефти, газа и воды.

Сырая нефть содержит значительное количество растворенных в ней легких углеводородов C₁–C₄. При транспортировке и хранении нефти они могут выделяться, вследствие чего состав нефти будет меняться. Чтобы избежать потери газа и вместе с ним легких бензиновых фракций и предотвратить загрязнение атмосферы, эти продукты должны быть извлечены из нефти до ее переработки. Подобный процесс выделения легких углеводородов из нефти в виде попутного газа называется *стабилизацией* нефти. В зависимости от условий стабилизацию нефти осуществляют методом сепарации непосредственно в районе ее добычи на замерных установках, дожимных станциях и установках подготовки нефти (УПН) или на газоперерабатывающих заводах.

В первом случае попутный газ отделяют от нефти многоступенчатой сепарацией в сепараторах-газоотделителях (траппах), в которых последовательно снижаются давление и скорость потока

нефти. В результате происходит десорбция газов, совместно с которыми удаляются и затем конденсируются летучие жидкие углеводороды, образуя «газовый конденсат». При сепарационном методе стабилизации в нефти остается до 2% углеводородов состава C_1 – C_4 .

Удаление из нефти солей и воды происходит на промысловых установках подготовки нефти и непосредственно на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ).

В обоих случаях процессы обессоливания и обезвоживания нефти связаны с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода. При этом на промыслах разрушаются эмульсии естественного происхождения, образовавшиеся в процессе добычи нефти, а на заводе – искусственные эмульсии, полученные при многократной промывке нефти водой для удаления из нее солей. После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0% и 100–800 мг/л соответственно, а на второй стадии до 0,05–0,10% и 3–5 мг/л.

Для разрушения нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические и электрические методы. При химическом методе обезвоживания нагретую нефтяную эмульсию обрабатывают деэмульгаторами. В качестве последних используются различные неионогенные ПАВ типа защитных коллоидов: оксиэтилированные жирные кислоты, метил- и карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфоновые кислоты и др. Наиболее эффективное удаление солей и воды достигается при электротермохимическом методе обессоливания, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле.

Установки электротермохимического удаления солей и воды, или электрообессоливающие установки (ЭЛОУ), используются как на промыслах, так и на нефтеперегонных заводах. В этом методе разрушение нефтяной эмульсии происходит в электродегидрататорах под воздействием переменного тока напряжением 30–45 кВ, что вызывает передвижение и слипание капель воды, содержащих соли, и ее отделение от нефти.

Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок гонки нефти и снижает расход тепла, а также уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов.

Первичная перегонка нефти. Первичная перегонка нефти (прямая гонка) – процесс переработки нефти, основанный на разде-

лении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Прямой гонке подвергается вся добываемая нефть. В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно-масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

Процесс прямой гонки проводится в установке трубчатого типа (название – по названию трубчатых печей), которые включают различные трубчатые печи, ректификационные и отпарные колонны, теплообменники и холодильники. В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делятся:

- на одноступенчатые, работающие при атмосферном давлении (АТ);
- двухступенчатые (атмосферно-вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая – при остаточном давлении 5–8 кПа.

Продуктами прямой гонки на установках АТ являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка – мазута. На установках АВТ на второй ступени подвергается разгонке мазут с образованием смазочных масел и остатка – гудрона, перерабатываемого в битум, пёк, нефтяной кокс. Этим на установках АВТ достигается большая глубина переработки нефти, нежели на установках АТ.

Аппаратура, применяемая при прямой гонке нефти и других процессах нефтепереработки, должна обеспечивать нагревание сырья до высоких температур, при которых процесс протекает с достаточной скоростью, и четкое разделение получаемых продуктов. Основными аппаратами в этих процессах нефтепереработки являются трубчатые печи и ректификационные колонны.

В трубчатых печах нефть и мазут проходят по трубам, расположенным внутри печи, и нагреваются за счет теплоты сгорания жидкого или газообразного топлива. Печь состоит из двух камер: радиационной, где размещаются горелки и радиантные трубы, воспринимающие теплоту излучения, и конвекционной, в которой расположены трубы, обогреваемые дымовыми газами, выходящими из камеры радиации. Конструкции трубчатых печей весьма

разнообразны. Они различаются способом передачи тепла (радиантные, конвекционные, радиантно-конвекционные), способом сжигания топлива (с пламенным и беспламенным горением), расположением труб змеевика. Экономически наиболее эффективными являются печи беспламенного типа с излучающими стенками. Производительность трубчатых печей установок АВТ составляет от 100 до 1000 т/ч при коэффициенте полезного действия (коэффициенте использования теплоты) до 80%.

Из многочисленных конструкций ректификационных колонн в установках прямой гонки используются, главным образом, барботажные колпачковые колонны тарельчатого типа. Они содержат от 30 до 60 тарелок прямого действия с подвижными клапанами, что обеспечивает динамический режим работы колонны и постоянство скорости паров ректифицируемого продукта.

Состав и выход продуктов прямой гонки зависит от типа процесса и состава перегоняемой нефти.

На современных нефтеперерабатывающих заводах используются комбинированные установки ЭЛОУ – АВТ, в которых совмещены процессы обессоливания и прямой гонки нефти. Мощность их достигает 6 млн. т перерабатываемой нефти в год. Применение комбинированных установок значительно улучшает технико-экономические показатели процесса переработки нефти. Расходные коэффициенты для таких установок составляют: пар – 49 кг, вода – 4,8 м³, электроэнергия – $37,5 \cdot 10^3$ кДж, жидкое топливо – 33,4 т на 1 т перерабатываемой нефти.

Крекинг нефтепродуктов. Виды крекинг-процесса. Крекингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Применение вторичных процессов в нефтепереработке позволяет увеличить на 30–35% выход светлых продуктов (моторных топлив), повысить их антидетонационные свойства и термическую стабильность, а также расширить диапазон производимого переработкой нефти химического сырья.

Крекинг нефтепродуктов может быть термическим и каталитическим. Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550°C и давлениях до 5 МПа. В настоящее время термический крекинг используется для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи),

алкенов для производства моющих веществ. Для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина, используется преимущественно метод каталитического крекинга. Это объясняется тем, что каталитические процессы нефтепереработки по сравнению с термическими имеют ряд преимуществ. К ним относятся:

- высокая скорость превращений углеводородов и, как следствие, более мягкие условия процесса и меньшие энергозатраты;
- увеличенный выход товарных продуктов, в том числе высокого качества (октановое число, стабильность);
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

Термохимические превращения углеводородов. При высоких температурах углеводороды нефтяного сырья подвергаются разнообразным превращениям. Это первичные реакции деструкции, приводящие к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой, и вторичные реакции изомеризации и конденсации, в результате которых образуются продукты с той же или большей молекулярной массой.

Тип этих реакций и, следовательно, скорость, глубина последовательных превращений зависят от стабильности углеводородов различных классов в условиях крекинга. Мерой стабильности с достаточной степенью точности может служить величина изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов, который является сильной функцией температуры.

1. При низкой температуре углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, по уменьшению их стабильности располагают в ряд: $C_nH_{2n+2} > \Delta C_nH_{2n} > C_nH_{2n} > C_nH_{2n-6}$.

2. Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому при высокой температуре положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется.

3. Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы.

Таким образом, при температуре крекинга в первую очередь деструкции подвергаются алканы и циклоалканы преимущественно

но с высокой молекулярной массой, а наиболее устойчивыми являются арены и алкены. В результате в продуктах крекинга накапливаются арены и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при крекинге могут быть сведены к следующим типам.

1. Термическая деструкция алканов. В соответствии с рядом термической устойчивости, из продуктов реакции деструктируются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции деструкции по связи C–C, энергия которой равна 315–370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи C–H, энергия которой составляет 380–410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

2. Превращения циклоалканов, в том числе реакции дегидрирования.

3. Превращения алкенов, в том числе реакции деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов.

4. Синтез и превращения аренов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов.

Причем реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения аренов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада циклоалканов – по молекулярному механизму.

Скорость реакций первичной деструкции алканов и высших алкенов, а также скорость реакции деалкилирования приближенно описывается уравнением реакции первого порядка.

При углублении процесса крекинга константа скорости уменьшается вследствие тормозящего действия продуктов деструкции. Глубина превращения крекируемого сырья и выход целевого продукта (бензина) зависят от температуры, времени пребывания сырья в зоне высоких температур и давления.

С ростом температуры выход бензина сначала увеличивается вследствие ускорения деструкции нестабильных тяжелых углеводородов, а затем падает в результате разложения образовавшихся легких углеводородов до газообразных продуктов.

При увеличении времени контактирования выход бензина сначала также возрастает, а затем снижается вследствие тех же причин. Влияние давления при достаточно высокой и постоянной температуре на выход бензина аналогично влиянию температуры.

Поэтому для повышения выхода бензина процесс крекинга ведут при умеренно повышенном давлении, а для увеличения выхода газа – при пониженном давлении.

Таким образом, максимальный выход бензина при крекинге достигается при некоторых оптимальных значениях параметров процесса.

Каталитический крекинг. Крекинг нефтяного сырья в присутствии катализаторов имеет ряд особенностей, которые обусловили широкое использование его в нефтеперерабатывающей промышленности для производства моторных топлив. К этим особенностям относятся: высокая скорость процесса; увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, характеризующихся высоким октановым числом и стабильностью при хранении; большой выход газообразных продуктов, являющихся сырьем для органического синтеза.

К катализаторам, используемым в каталитическом крекинге, предъявляются следующие требования: селективность; высокая активность при температуре крекинга, стабильность активности; устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

Мерой активности катализатора при крекинге является «индекс активности», определяемый экспериментально на лабораторных установках. Индекс активности равен выходу бензина, перегоняющегося до 200°C при крекинге эталонного сырья в стандартных условиях.

Стабильностью катализатора называется его способность сохранять свою активность во время эксплуатации. Катализаторы каталитического крекинга достаточно быстро дезактивируются вследствие отложения на поверхности зерен кокса и нуждаются в регенерации.

В каталитическом крекинге в качестве катализаторов ранее применялись природные глины с содержанием оксида алюминия до 25% и индексом активности около 35. В настоящее время все установки каталитического крекинга работают на синтетических алюмосиликатных катализаторах, содержащих в своем составе цеолиты. Селективность катализатора может быть повышена введением в его состав оксида кремния.

Носителем активности подобных катализаторов является гидратированный алюмосиликат, сохраняющий активность. Все реакции, протекающие на поверхности алюмосиликатного катализатора,

имеют цепной характер. Последовательность реакций крекинга углеводородов различных классов определяется скоростью адсорбции их на зернах катализатора, так как при температуре крекинга процесс идет в диффузионной области и лимитируется скоростью диффузии. При этом арены деалкилируются с образованием алкенов и простейших аренов, циклоалканы дегидрируются и расщепляются с разрывом цикла. Алкены, образовавшиеся при крекинге, деструктируются, изомеризуются и гидрируются с образованием циклических углеводородов и аренов.

Важнейшим направлением превращений при каталитическом крекинге являются реакции алканов, которые подвергаются реакции деструкции и изомеризации. Последовательность реакций алканов на алюмосиликатном катализаторе может быть представлена в следующем виде:

- 1) протонирование катализатора;
- 2) дегидрирование алкана – арена под воздействием термического фактора;
- 3) образование вторичного карбкатиона;
- 4) превращение вторичного карбкатиона по двум схемам: крекинг до алкена; изомеризация в стабильный первичный карбкатион;
- 5) превращение третичного карбкатиона с образованием конечных продуктов – изоалкана и вторичного карбкатиона, генерирующего цепь.

Распад молекул алканов может происходить в различных участках углеродной цепи, однако вероятность распада с образованием метана, этана и этилена незначительна. Поэтому в газе каталитического крекинга содержатся преимущественно углеводороды. Таким образом, при каталитическом крекинге образуются в основном алканы и алкены изостроения и арены, крекинг-бензин имеет высокое октановое число.

Вследствие низкой энергии активации реакций на алюмосиликатных катализаторах скорость их почти не зависит от температуры. Она определяется главным образом активностью катализатора. Давление влияет на скорость реакции поликонденсации и коксообразование и практически не влияет на скорость распада углеводородов, протекающих на поверхности катализатора.

Характерной особенностью процесса каталитического крекинга является перераспределение водорода. Это явление связано с тем, что в системе протекают одновременно как реакции дегидри-

рования с образованием алкенов, полимеризующихся на поверхности катализатора до кокса, так и реакции гидрирования и образования насыщенных соединений. Таким образом, в процессе крекинга одни молекулы обедняются водородом, а другие им насыщаются.

Перераспределение водорода в процессе каталитического крекинга вызывает отложение кокса на поверхности катализатора и потерю его активности. Вследствие этого появляется необходимость в непрерывной регенерации катализатора, что достигается выжиганием кокса в токе воздуха. Поэтому работа катализатора при крекинге складывается из двух последовательных стадий: рабочего процесса в реакторе и восстановления активности в регенераторе (регенерация).

Существующие установки каталитического крекинга делятся на три типа: периодического действия со стационарным слоем катализатора; непрерывного действия с движущимся слоем катализатора; непрерывного действия с кипящим слоем микросферического или пылевидного катализатора. Установки этого типа наиболее распространены.

Сырьем для каталитического крекинга служат нефтепродукты, выкипающие в интервале 200–500°C. К ним относятся: широкая фракция прямой гонки мазута; соляровая фракция термического крекинга; газойль коксования нефтяных остатков.

Сырье должно удовлетворять определенным требованиям по содержанию смол, сернистых и азотистых соединений. Поэтому перед крекингом его подвергают гидроочистке.

Основными параметрами процесса каталитического крекинга являются температура, время контактирования паров сырья с катализатором и кратность циркуляции катализатора. Современные промышленные процессы каталитического крекинга используют непрерывно циркулирующий поток катализатора. Отношение массы катализатора к массе сырья, подаваемых в реактор, называется кратностью циркуляции катализатора (кг/кг).

От кратности циркуляции катализатора зависит время пребывания его в зоне реакции и степень его закоксованности, а также количество теплоты, вносимой с катализатором как теплоносителем в реактор. С увеличением кратности циркуляции возрастает активность катализатора, повышается выход бензина и газа, но увеличиваются размеры регенератора и расход энергии на транспортировку катализатора в установке. Оптимальные значения

параметров каталитического крекинга: температура 480–490°C, давление 0,1–0,2 МПа, объемная скорость сырья 1,5–3,0 ч⁻¹, кратность циркуляции катализатора 2,5–7,0 кг/кг.

Гидрокрекинг нефтепродуктов. Особую разновидность крекинг-процессов представляет гидрокрекинг. Он относится к так называемым гидрогенизационным процессам нефтепереработки и проводится в среде водорода при высоких температурах и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

Подобные сложные контактные системы содержат гидрирующий компонент – металл (кобальт, никель, молибден, платина, вольфрам), и деструктирующий и изомеризующий компонент – алюмосиликаты или цеолиты. Применяются также оксиды и сульфиды металлов на алюмосиликатах.

Важнейшая особенность гидрокрекинга заключается в том, что в нем, наряду с реакциями распада тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают реакции гидрирования образовавшихся продуктов распада. Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

- 1) деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции;
- 2) гидрирование алкенов сырья, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация;
- 3) изомеризация алканов;
- 4) распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование циклоалканов;
- 5) деалкилирование и гидрирование аренов.

Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения полициклические арены и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом одновременно с реакциями углеводородной части сырья происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений – гидроочистка нефтепродуктов.

В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

Сырьем для гидрокрекинга служат тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки каталитического крекинга), мазут, гудрон. В зависимости от типа сырья гидрокрекинг проводится в одну или две ступени, которые различаются режимом работы. Основными параметрами процесса гидрокрекинга, от которых зависит выход и состав продуктов, являются температура, давление водорода, объемная скорость сырья, соотношение между объемами циркулирующего водородсодержащего газа и сырья (кратность циркуляции) и содержание водорода в этом газе. Процесс гидрокрекинга используется для производства автомобильных бензинов, реактивного и дизельного топлива, сырья для нефтехимического синтеза и, в частности, для получения бензина с высоким содержанием изоалканов для добавки к бензину риформинга с целью снижения в нем содержания аренов.

Каталитический риформинг нефтепродуктов. Риформингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных аренов, водорода или бензина с повышенным содержанием аренов. Процесс риформинга проводится в присутствии катализаторов (каталитический риформинг).

Физико-химические основы процесса. В условиях каталитического риформинга превращениям на катализаторе подвергаются углеводороды всех классов. Важнейшими реакциями при этом являются следующие:

- 1) дегидроциклизация и изомеризация алканов;
- 2) дегидрирование шестичленных циклоалканов и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных циклоалканов;
- 3) циклодегидрирование алкенов;
- 4) деалкилирование и дегидроконденсация аренов.

Чтобы уменьшить отложение кокса, процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов. Очевидно, что интенсивность отложения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и весьма существенна при низком. Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления процесс риформинга

может проводиться в двух технологических вариантах: без регенерации катализатора и с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Выбор катализатора риформинга определяется механизмом реакций, протекающих на нем. Реакции гидрирования и дегидрирования протекают по окислительно-восстановительному механизму и катализируются металлами, реакции изомеризации и гидрокрекинга протекают по ионному механизму и катализируются кислотами. Поэтому в каталитическом крекинге используются бифункциональные катализаторы. В соответствии с природой катализатора различают следующие разновидности процесса риформинга: платформинг (катализатор – платина), рениформинг (катализатор – рений), риформинг на молибденовом катализаторе.

Технология каталитического риформинга. В зависимости от цели процесса существует две разновидности каталитического риформинга: ароматизация – получение индивидуальных аренов, и облагораживание бензина – получение бензина с высоким содержанием аренов и высоким ОЧ.

Эти процессы различаются природой сырья, технологическим режимом и составом получаемых продуктов. Установки каталитического риформинга состоят из трех блоков: блока предварительной гидроочистки сырья, блока платформинга очищенного сырья, блока стабилизации бензина (катализата) в случае облагораживания бензина или блока выделения углеводородов в случае ароматизации.

Установки платформинга по режиму работы делятся на установки со стационарным слоем катализатора и установки с движущимся слоем катализатора.

Технологический процесс платформинга, проводимый с целью получения индивидуальных аренов (ароматизация) не отличается принципиально по аппаратуре и условиям от процесса облагораживания бензина, но имеет ряд особенностей: сырье (бензин прямой гонки) предварительно разгоняется на узкие фракции, каждая из которых ароматизируется отдельно. Отбирают фракции с интервалами температур кипения: головная – до 60°C, бензольная – 62–85°C, толуольная – 85–115°C и ксилольная – 115–150°C. Выход аренов при ароматизации составляет от массы бензина: бензол – 25%, толуол – 30%, ксилолы – 20–30%, газ, содержащий водород, метан, этан и пропан – до 20%.

Очистка нефтепродуктов. Полученные в результате прямой гонки и различных вторичных процессов нефтепродукты содержат

компоненты, отрицательно сказывающиеся на их эксплуатационных свойствах. В светлых нефтепродуктах (бензин, керосин, дизельное топливо) содержатся алкены и алкадиены, органические соединения серы, нефтяные кислоты, высшие амины и азотсодержащие гетероциклы. Помимо этих смесей, в дизельном топливе присутствуют высшие алканы с температурой затвердевания -10°C и выше, которые кристаллизуются при низких температурах. В нефтяных маслах, полученных разгонкой мазута, могут содержаться те же смолы и полициклические арены с боковыми цепями. Многие из этих соединений вызывают нестабильность свойств нефтепродуктов при хранении и транспортировке, коррозию аппаратуры и токсичность продуктов сгорания. Для их удаления используют методы депарафинизации и очистки нефтепродуктов.

Депарафинизацией называется процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении. Наиболее распространенным методом депарафинизации стал метод с использованием селективных растворителей, основанный на различной растворимости углеводородов. В качестве растворителей используется ацетон-толуольный спиртовой раствор карбамида. При карбамидной депарафинизации карбамид образует с алканами нормального строения с числом углеродных атомов более шести и циклическими углеводородами с длинными алифатическими радикалами кристаллические комплексы. Полнота извлечения алканов возрастает с понижением температуры, увеличением времени обработки нефтепродуктов растворителем и снижением вязкости системы. Для этого используют растворители, хорошо растворяющие как алканы, так и карбамид. Образовавшиеся кристаллические комплексы отделяют от нефтепродуктов отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием. Для очистки нефтепродуктов от примесей используют методы адсорбции, абсорбции и гидрирования. При адсорбционной очистке в качестве адсорбентов используют естественные глины, синтетические алюмосиликаты, активированный уголь. Для повышения адсорбционной активности поглотители предварительно активируют обработкой кислотами и прокаливанием и диспергируют до размеров частиц около 0,1 мм. При абсорбционной очистке используют такие селективные растворители, как фенол, фурфурол, смесь фенола с пропаном, жидкий оксид серы (IV), серная кислота, гидроксид натрия.

Технологическая схема абсорбционной очистки нефтепродуктов включает операции экстракции, разделения образующихся фаз, непрерывной регенерации растворителя и его обезвоживания. Заключительной операцией очистки нефтепродуктов, которую проходят почти все нефтяные топлива прямой гонки, крекинга и риформинга, является гидроочистка. Ее используют также для облагораживания смазочных масел. Гидроочистка представляет одну из разновидностей гидрогенизационного процесса и протекает в условиях, близких к условиям гидрокрекинга, и на тех же катализаторах. В процессе гидроочистки из нефтепродуктов удаляются соединения серы, азота, кислорода и некоторых металлов и гидрируются ненасыщенные углеводороды. Образовавшиеся продукты гидрирования отделяются от нефтепродуктов путем поглощения их сорбентами (этаноламин, раствор гидроксида натрия).

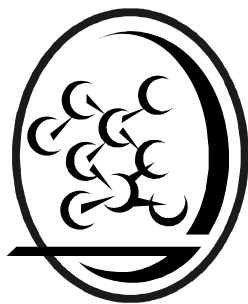
Коксование нефтяных остатков. Коксованием называется термохимический процесс превращения тяжелых остатков нефтепереработки (гудрон, асфальт, крекинг-остаток) в нефтяной кокс и светлые нефтепродукты (бензин, газойль). Коксование позволяет не только получать беззольный электродный кокс, но и увеличить выход светлых нефтепродуктов за счет расщепления высококипящих углеводородов коксуемых остатков и тем самым повысить глубину переработки тяжелого нефтяного сырья.

Коксование нефтяных остатков может проводиться в установках различного типа: горизонтальных кубах периодического действия; необогреваемых коксовых камерах полунепрерывного действия; в реакторах кипящего слоя непрерывного действия.

При коксовании в кипящем слое нагретое сырье контактирует в реакторе «КС» с подвижным, нагретым до более высокой температуры, чем сырье, инертным теплоносителем и коксуется на поверхности частиц этого теплоносителя. В современных установках этого типа теплоносителем является гранулированный кокс с размерами частиц до 0,3 мм, который создает в реакторе кипящий слой.

В этом кипящем слое одновременно протекают три процесса: собственно коксование, сопровождающееся образованием продуктов разложения и уплотнения; прокаливание кокса и удаление из него летучих веществ; вторичные реакции продуктов коксования в паровой фазе.

Выход продуктов коксования (сырье – гудрон) составляет: кокс – 14%, газойль – 63%, бензин – 12%, газ – 10%.



Глава 5

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Высокомолекулярные соединения – это особый класс химических соединений. В отличие от простых веществ (вода, щелочи, кислоты и т. п.), в молекулах которых содержатся единицы и десятки атомов, молекулы высокомолекулярных соединений состоят из сотен и тысяч атомов. Такие молекулы-гиганты называют макромолекулами. Молекулярная масса их колеблется от 10 000 до нескольких миллионов.

Понятие молекулярная масса в химии высокомолекулярных соединений резко отличается от понятия молекулярная масса низкомолекулярных соединений – мономеров. Величина молекулярной массы низкомолекулярных соединений есть константа, характеризующая данное соединение. Изменение молекулярной массы веществ одного гомологического ряда изменяет их физические свойства настолько, что можно отделить различные вещества друг от друга. Но по мере повышения молекулярной массы веществ, особенно в высокомолекулярных соединениях, разница в физических свойствах соединений с различной молекулярной массой настолько мала, что они теряют свою индивидуальность, и разделить их на химически чистые соединения пока затруднительно. Следовательно, молекулярная масса полимеров является величиной среднестатистической, а не константой, и поэтому характеризуется средней молекулярной массой. С повышением средней молекулярной массы полимера до известного предела увеличивается его механическая прочность, повышается эластичность, твердость, устойчивость к температуре и т. п. Однако повышение средней молекулярной массы ухудшает растворимость полимеров и значительно повышает вязкость растворов. Величина макромолекулы полимера характеризуется степенью полимеризации, т. е. числом элементарных звеньев, соединенных друг с другом химическими связями. Например, $[-CH_2-CH_2-]_n$ – полиэтилен, где $-CH_2-CH_2-$ –

элементарное звено мономерного остатка этилена $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, а n – степень полимеризации. Молекулярная масса полимеров M зависит от степени полимеризации n и молекулярной массы элементарного звена m и связан с ними уравнением

$$M = nm.$$

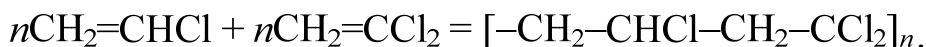
От степени полимеризации во многом зависят свойства полимеров. Так, полимерные кремнийорганические соединения при $n = 100\text{--}120$ представляют собой вязкие жидкости, а при $n = 1000\text{--}1500$ они обладают высокой эластичностью и являются каучукоподобными материалами. Макромолекулы полимеров по строению могут быть различны. Большинство высокомолекулярных соединений (полиэтилен, полипропилен, полиакриловая кислота и др.) состоят из макромолекул, построенных из одинаковых, многократно повторяющихся элементарных звеньев А, например



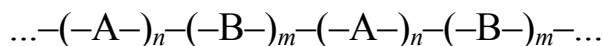
Некоторые полимеры построены из различных по составу элементарных звеньев, нерегулярно расположенных в цепи, например



Здесь А, В, С – элементарные звенья. Такие полимеры называются сополимерами. К ним относится, например, саран, получаемый из винилхлорида $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ и винилиденхлорида $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$:



В последнее время синтезированы сополимеры, макромолекулы которых построены чередованием не отдельных звеньев, а целых участков молекулярной цепи (блоков). Такие блоки могут отличаться друг от друга химическим составом и строением, например



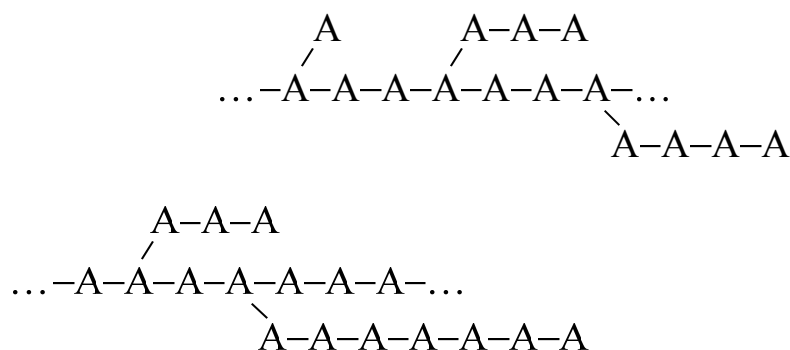
Такие сополимеры называются **блок-сополимерами**.

В зависимости от геометрической формы макромолекул полимеры разделяют на линейные, разветвленные и пространственные (сетчатые). Если макромолекулы соединены между собой

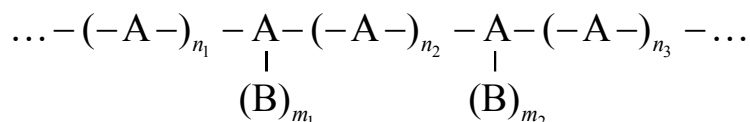
только межмолекулярными силами, то такие полимеры называются линейными, например



Длина макромолекул линейных полимеров в 100–1000 раз и более превышает ее поперечный размер. К полимерам этого вида относятся целлюлоза, натуральный каучук, полиамиды, полиэфиры, полиолефины и др. Линейные полимеры растворимы, растворы их при небольших концентрациях обладают высокой вязкостью вследствие высокой степени асимметрии макромолекул. Они плавятся без разложения, их расплавы имеют высокую вязкость. Макромолекулы разветвленных полимеров имеют боковые ответвления звеньев мономера. Число этих ответвлений и отношение длины основной цепи к длине боковых цепей различны, например

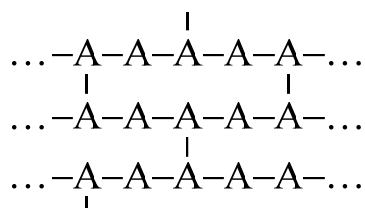


Разветвленные полимеры, у которых основная цепь макромолекулы отличается по химическому составу от боковых цепочек, называются привитыми сополимерами, например



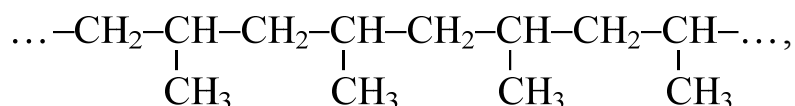
Разветвленные полимеры растворимы, но вязкость их растворов ниже, чем вязкость линейных полимеров; они могут размягчаться и плавиться при нагревании. Линейные и разветвленные полимеры термопластичны. Они при нагревании размягчаются и становятся вязко-жидкими, а при охлаждении переходят в твердое состояние без изменения своих первоначальных свойств.

В пространственных полимерах макромолекулы наряду с межмолекулярными имеют и химические связи, например

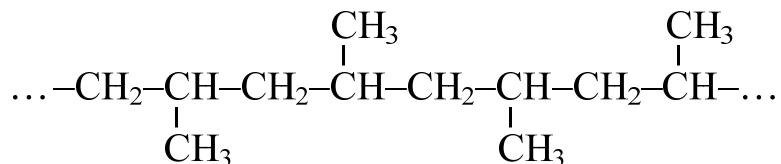


Они нерастворимы, не плавятся при нагревании, тверды или каучукоподобны. При нагревании они отверждаются, переходя в нерастворимое и неплавкое состояние. Такие полимеры называют термореактивными.

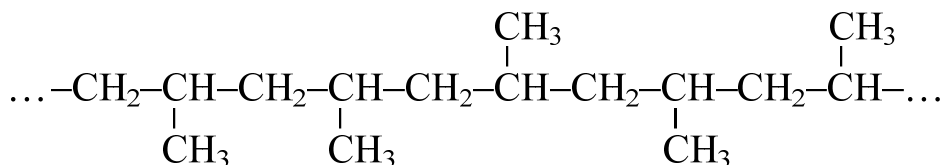
Свойства полимеров зависят (при одинаковой геометрической форме) и от их химического состава: например, полиамиды имеют более высокую температуру плавления, прочность на разрыв, эластичность, чем полиуретаны. При одинаковом химическом составе на свойства полимеров влияет пространственное расположение атомов и групп атомов макромолекулы. Полимеры со строго определенным расположением боковых групп в цепи в пространстве получают при применении комплексных катализаторов, состоящих из металлоорганических соединений $Al(C_2H_5)_3$ и хлоридов металлов с переменной степенью окисления ($TiCl_3$, $TiCl_4$). Такие полимеры называются стереорегулярными. Они подразделяются на изотактические (боковые группы расположены по одну сторону цепи), например полипропилен



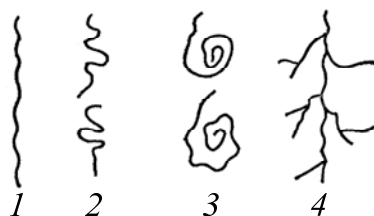
и синдиотактические (боковые группы чередуются по обе стороны молекулярной цепи):



Стереорегулярные полимеры по строению резко отличаются от атактических полимеров с беспорядочным расположением боковых метальных групп вдоль оси:



Поэтому стереорегулярные полимеры имеют более высокую температуру плавления, чем атактические, низкую растворимость и высокие физико-механические свойства. Свойства полимеров зависят от формы макромолекул, так как макромолекулы могут быть вытянутыми, изогнутыми, сферическими, разветвленными (см. рисунок). Чем более вытянута и менее разветвлена макромолекула полимера, тем выше вязкость раствора, меньше растворимость и больше прочность. Ориентированные молекулы в определенном направлении имеют более высокие механические свойства, чем неориентированные. Особенности строения высокомолекулярных соединений определяют их физико-механические свойства и возможность изготовления из них изделий самого различного назначения. Изготовление изделий из полимеров связано с характером и величиной деформации под влиянием внешних усилий, причем деформация может происходить за счет изменения межатомных расстояний (упругая деформация), способности молекул изменять свою форму (высокоэластическая деформация) и за счет перемещения молекул полимера друг относительно друга (пластическая деформация). В отличие от других видов деформаций последняя необратима, т. е. сохраняется и после снятия нагрузки.



Схематическое изображение различных форм полимерных молекул:
1 – вытянутая; 2 – изогнутая; 3 – свернутая;
4 – разветвленная

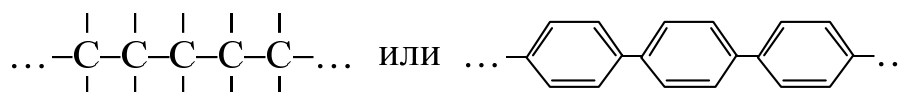
По физической структуре полимеры могут быть или полностью аморфными веществами – **аморфные** полимеры, или веществами, содержащими кристаллические и аморфные области, – **кристаллические** полимеры. По видам деформации, которые возникают в полимерах под влиянием внешних усилий при комнатной температуре, их подразделяют на твердые полимеры, для которых характерна упругая деформация; эластичные полимеры, или эластомеры, для которых кроме упругой деформации свойственна

и высокоэластическая деформация; текучие полимеры, которые по свойствам очень близки к обычным жидкостям. При нагревании твердые полимеры сначала переходят в эластическое, а затем в вязко-текучее состояние. Температура перехода полимера из твердого в эластическое состояние (или наоборот) называется температурой стеклования T_c , а в вязко-текучее состояние – температурой текучести T_T .

В зависимости от свойств высокомолекулярные соединения находят различное применение. Так, твердые полимеры чаще всего применяются для изготовления пластмасс; эластичные – для каучука и некоторых резин, а для волокон применяются полимеры с умеренной величиной деформации при относительно больших усилиях. Пространственные полимеры непригодны для формования изделий, так как они не размягчаются, не плавятся и не растворяются. Поэтому при синтезе получают линейные полимеры, которые или сохраняют свое строение в готовых изделиях, или переходят в пространственную структуру в процессе переработки.

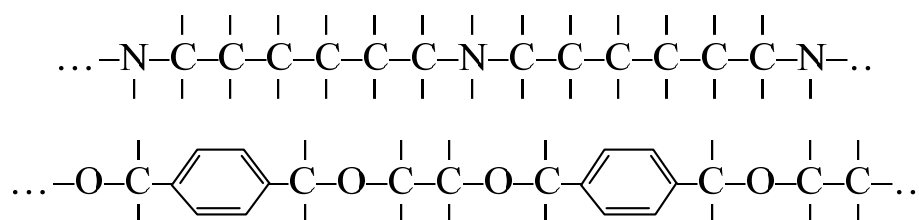
По происхождению высокомолекулярные соединения подразделяются на природные и синтетические. К природным органическим высокомолекулярным соединениям относятся полисахариды (целлюлоза, крахмал), белки, натуральный каучук и др., а к синтетическим – синтетические каучуки, смолы, волокна, пленки, лаки и др. По химическому составу главной цепи все высокомолекулярные соединения подразделяются на карбоцепные и гетероцепные полимеры.

В карбоцепных полимерах атомы в элементарном звене, а также звенья в макромолекуле имеют один тип соединения: углерод – углерод:



К ним относятся натуральный каучук, полиэтилен, полипропилен и т. п.

У гетероцепных полимеров наряду со связями типа углерод – углерод имеются связи типа углерод – кислород, углерод – азот, углерод – кремний и др., например

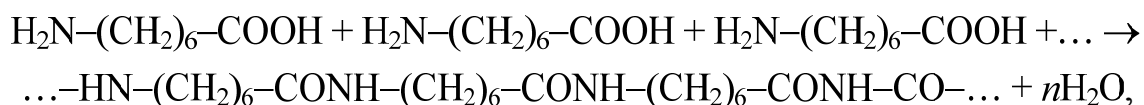


Все (кроме натурального каучука) важнейшие природные полимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, лигнин), полиамиды, полиэфиры, полиуретаны, полиалкиленсульфиды и другие принадлежат к гетероцепным полимерам.

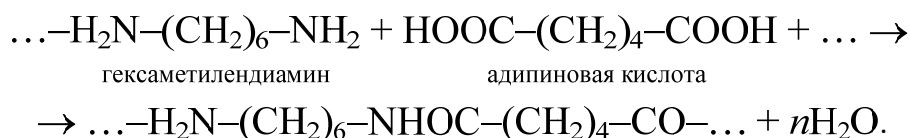
5.1. Методы синтеза высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения получают из мономеров поликонденсацией, полимеризацией, сополимеризацией, методами привитой и блокполимеризации. Форма макромолекул полимера зависит от состава исходных продуктов и определяется количеством функциональных (реакционных) групп в мономерах. Если каждый из мономеров содержит по две реакционные группы, то образуется полимер линейного строения; при большем количестве реакционных групп в мономерах образуются полимеры пространственного строения.

Поликонденсация – процесс образования высокомолекулярного соединения в результате взаимодействия между собой различных мономеров. При этом кроме полимера образуются побочные низкомолекулярные соединения (H_2O , NH_3 , HCl , CO_2 , эфиры и др.). В реакцию поликонденсации могут вступать как одноименные мономеры, содержащие две различные реакционные группы, например поликонденсация аминокислот – процесс **гомополиконденсации**:

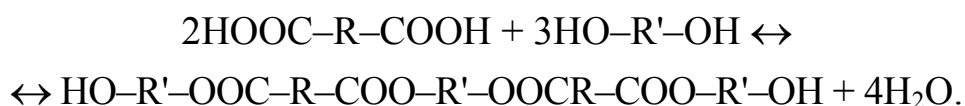


так и мономеры различного химического состава, например поликонденсация диаминов и дикарбоновых кислот – процесс **гетерополиконденсации**:



При поликонденсации образующиеся полимеры могут иметь как линейное (полиамиды, полиэфиры, поликарбонаты), так и

пространственное строение (аминокислоты, фенолоальдегидные смолы и др.). При поликонденсации необходимо сохранять определенные соотношения исходных продуктов, так как нарушение этого условия прекращает процесс поликонденсации на ранних стадиях, и полимер требуемой молекулярной массы не образуется вследствие появления на обоих концах макромолекул одинаковых реакционных групп, например $-\text{OH}$



Скорость процесса поликонденсации и молекулярная масса полимера зависят от скорости вывода образующегося в процессе реакции побочного продукта, от температуры, концентрации реагирующих компонентов и времени. С повышением температуры процесс сдвигается в сторону образования полимера, так как происходит интенсивное удаление образовавшихся низкомолекулярных продуктов из зоны реакции. Вместе с тем при высокой температуре может произойти разложение полимера, поэтому температура в каждом отдельном случае должна быть строго определенной. Поликонденсацию проводят как с использованием катализаторов (фенолоформальдегидные, карбамидные смолы), так и без них (полиамиды). Процесс поликонденсации проводят в расплаве, растворе и на поверхности двух фаз.

Поликонденсация в расплаве осуществляется при 200–280°C в реакторе в атмосфере инертного газа. В конце процесса для более полного удаления низкомолекулярных соединений в реакторе создается вакуум. Этот способ обеспечивает проведение поликонденсации с высокой скоростью и в отсутствие растворителя, но он не применим для получения высокоплавких полимеров.

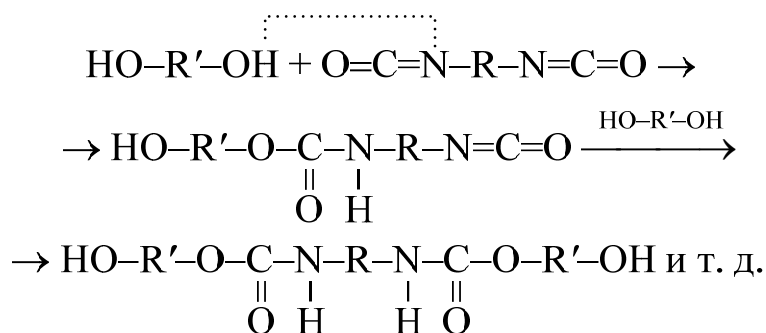
Поликонденсация в растворе – мономеры растворяются в растворителе, реакция происходит при малых скоростях. При этом способе могут образовываться циклические соединения, затрудняется удаление низкомолекулярных продуктов реакции. Данный способ в промышленности не используют.

Поликонденсация на поверхности раздела фаз проводится в несмешивающихся жидкостях, при этом взаимодействие мономеров между собой происходит быстро при низких температурах, так как выделяемые продукты выводятся из сферы реакции. Образующиеся высокоплавкие полимеры имеют высокую молекулярную

массу. Таким способом можно совместить получение полимера и его переработку в изделия.

Полимеризация – процесс образования высокомолекулярных соединений в результате взаимодействия мономеров с двойными связями в молекуле между собой или взаимодействия гетероциклов с размыканием колец. Различают ступенчатую и цепную полимеризацию. В обоих случаях образование полимера происходит без выделения побочных продуктов, реакция идет с выделением тепла и необратима.

Ступенчатая полимеризация – процесс, сопровождающийся перемещением атомов водорода или группы атомов от одной молекулы к другой с образованием полимера. Для проведения ступенчатой полимеризации применяются мономеры, один из которых содержит подвижный водородный атом, а другой – какой-либо атом, способный легко присоединять его. Например, получение полиуретанов из двухатомных спиртов и диизоцианатов протекает по уравнению реакции



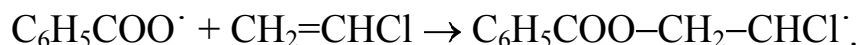
Как видно из уравнения реакции, вначале две молекулы мономера, соединяясь между собой, образуют димер, который присоединяет еще одну молекулу, давая тример, и т. д., т. е. на каждой стадии процесса образующиеся молекулы сохраняют способность дальнейшего присоединения новой молекулы мономера. При ступенчатой полимеризации промежуточные соединения обладают высокой устойчивостью, что позволяет выделить их в свободном виде. Окончание процесса зависит от вязкости среды и температуры. Реакция может прекратиться, если система становится очень вязкой, что затрудняет приближение реакционных групп громоздких макромолекул друг к другу. С повышением температуры подвижность макромолекул возрастает и процесс образования полимера идет до конца. Методом ступенчатой полимеризации получают полиуретаны, полиэфироуретаны, полиформальдегид и др.

Цепной полимеризацией получают полимеры из ненасыщенных (этилен, пропилен, ряд винильных соединений, производные акриловой кислоты, бутадиен и др.) и циклических (оксид этилена, капролактама и др.) мономеров. При цепной полимеризации вначале происходит активирование одной молекулы мономера, которая способна вступать в реакцию с неактивированными молекулами и присоединять их, не утрачивая своей реакционной способности. Активация молекул связана с разрывом двойной связи или разрушением цикла, причем если молекула превращается в радикал, то такой процесс называется радикальной полимеризацией, а при образовании иона – ионной.

Радикальная полимеризация включает три стадии: иницирование (разрыв двойной связи и т. п.), рост и обрыв цепи. Разрыв двойной связи и превращение мономера в радикал осуществляется под воздействием тепла, света, облучения α -, β - и γ -лучами и при действии неустойчивых веществ (пероксида, гидропероксида, диазосоединения и др.), называемых инициаторами. В качестве инициатора часто применяется пероксид бензоила, который при нагревании разлагается на радикалы:



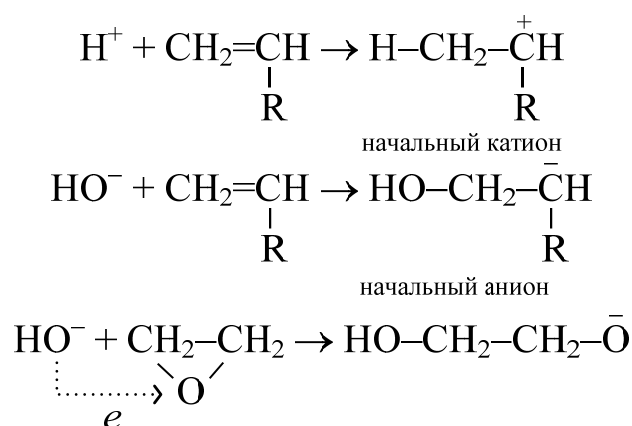
Радикалы инициатора по мере их образования присоединяются к молекулам мономера, давая начальные радикалы полимеризации, например реакцию полимеризации хлористого винила можно представить следующим образом:



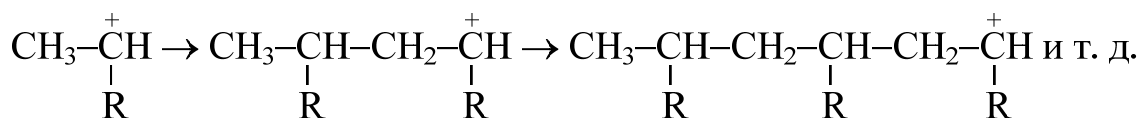
Образовавшийся начальный радикал далее присоединяет молекулы мономера, превращаясь в макрорадикал, который сохраняет способность дальнейшего присоединения неактивированных молекул мономера – рост цепи. Увеличение длины макрорадикала, или рост цепи, происходит очень быстро с выделением тепла. Обрыв цепи может произойти в результате протекания различных реакций, например столкновения радикалов между собой, столкновения радикала с примесями (кислород и др.), взаимодействием его с растворителем, который, вступая в реакцию с макрорадикалами, образует новый радикал; при столкновении макрорадикала со стенками аппарата. Если полимеризация проводится в присутствии инициаторов при 60–100°C, то образуется полимер с низкой

средней молекулярной массой и нерегулярным строением макромолекул. Для снижения температуры распада инициаторов на радикалы и температуры полимеризации до 5–10°C в систему вводят промоторы или активаторы (соли металлов с переменной степенью окисления, третичные амины, сульфиты и т. п.), что позволяет повысить качество полимеров.

Ионная полимеризация осуществляется при помощи ионного инициирования молекул мономеров, имеющих кратные связи или неустойчивые циклы. В этом случае можно получить полимеры с заранее заданными свойствами. Для этого применяются катализаторы: BF_3 , NH_4Cl , TiCl_4 , SnCl_4 , кислоты, металлический натрий и др. При ионной полимеризации молекула мономера, вступая в реакцию с ионами (катионы или анионы), превращается в катион или анион, например:



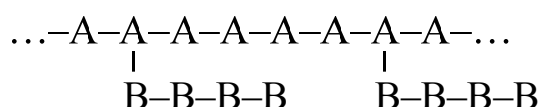
Дальнейший рост макромолекулы сопровождается перераспределением электронов и сохранением в звене цепи ионной структуры:



Процесс ионной полимеризации проводят при низких температурах (от –40 до –60°C), что уменьшает возможность протекания побочных реакций. При правильном подборе катализатора можно получить стереорегулярные полимеры. По ионному механизму полимеризуются изобутилен, некоторые простые эфиры, формальдегид, циклические мономеры и др. Молекулярная масса полимеров, получаемых цепной полимеризацией, колеблется в пределах 15 000–100 000, что соответствует содержанию в макромолекуле 250–1000 элементарных звеньев. Независимо от метода

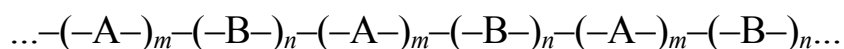
полимеризации молекулярная масса полимера зависит от температуры, а количество полимера – от времени полимеризации. Если при образовании полимера участвуют два или более различных ненасыщенных мономера, то такой процесс называется **сополимеризацией**. Метод сополимеризации позволяет увеличить число высокомолекулярных соединений, широко варьировать свойства получаемых полимеров. Процесс сополимеризации по ряду показателей аналогичен процессу полимеризации, но является более сложным вследствие взаимного влияния мономеров и растущих цепей.

Привитая полимеризация (графт-полимеризация) состоит в том, что к основной цепи полимера прививают другое соединение в виде мономера, после чего проводят его полимеризацию. Привитые сополимеры синтезируются в результате создания активных центров в отдельных звеньях макромолекулы полимера, к которым присоединяются активированные молекулы, давая начало роста боковой привитой цепи, например



Создание активных центров в макромолекуле полимера достигается: а) при помощи инициаторов, которые, распадаясь, образуют радикалы, способные взаимодействовать с атомами водорода макромолекулы полимера, образуя макрорадикалы, которые далее реагируют с молекулами мономера, давая новую цепь разветвленного (привитого) полимера; б) введением в макромолекулу полимера соединений с двойной связью; в) образованием в макромолекуле гидропероксидной группы, способной образовывать макрорадикал, и др. Данным методом были получены привитые полимеры найлона с оксидом этилена и фторопласта-4 с винилацетатом и стиролом.

Блок-полимеризация – получение полимеров, в макромолекулах которых чередуются в строго определенной последовательности (закономерно) два или несколько полимеров, например



Блок-полимеры получают из низкомолекулярных полимеров, имеющих на концах макромолекул реакционноспособные функциональные группы, или при взаимодействии макрорадикалов,

образующихся в результате различных воздействий (измельчение, истирание, действие ультразвука, облучение и т. п.). Данным методом были получены блок-сополимеры крахмала и белка, ацетилцеллюлозы и полиакрилонитрила и др., синтез которых не может быть осуществлен другими методами. Свойства блок- и привитых сополимеров отличаются от свойств полимеров, полученных из одних и тех же мономеров; изменяется растворимость, окрашиваемость, твердость, устойчивость к удару, гигроскопичность, температура плавления. Полимеризацию проводят в блоке (или в массе), в растворе, в эмульсии и в суспензии (капельная или бисерная полимеризация).

Блочный способ полимеризации заключается в том, что мономер или смесь мономеров, очищенных от примесей и смешанных с катализатором или инициатором, вводят в реактор. По мере образования полимера концентрация мономера снижается и вязкость среды возрастает из-за увеличения концентрации полимера в мономере. Для получения полимера с определенными свойствами необходимо строго поддерживать температуру, что связано с большими трудностями. Поэтому полимеры, полученные при этом методе полимеризации – блоки, листы и т. п., не однородны по составу и свойствам. Блочный метод полимеризации применяется при получении листовых материалов из полистирола, полиэтилена, полипропилена, полиметилметакрилата, натрий бутадиенового каучука и т. п.

Эмульсионный способ полимеризации заключается в том, что мономер смешивается с инициатором и эмульгатором и превращается при помощи мешалок в мельчайшие капельки, взвешенные в другой жидкости, чаще всего в воде. Полученные эмульсии нагреваются до температуры реакции, происходит полимеризация мономера. При этом тепло, выделяемое в процессе полимеризации, отводится легко, и образующийся полимер более однороден, чем полученный блочным методом. Недостаток способа состоит в трудности отделения эмульгатора от полимера.

Полимеризация в растворе осуществляется в растворителе, смешивающемся с мономером и растворяющем образующийся полимер. Из полученного раствора полимер выделяется испарением растворителя или осаждением. В ряде случаев получаемые растворы могут использоваться в качестве лаков. Полимеризацию проводят также в растворителе, растворяющем мономер, но не

растворяющем полимер. Полимер по мере образования выпадает в осадок и отделяется от раствора фильтрованием. Получаемые при полимеризации полимеры однородны по составу, так как удается поддерживать определенную температуру процесса полимеризации. Данным способом получают поливинилацетат, полибутилакрилат и др.

Суспензионный способ полимеризации – мономер диспергируется в не растворяющей или плохо растворяющей среде, чаще всего в воде. При этом используются инициаторы, растворимые в мономере, но не растворимые в воде. Полимеризация проходит самостоятельно в каждой крупной капле мономера размером от 0,05 до 0,30 см, в отличие от размера капли (от 10^{-3} до 10^{-4} см) при эмульсионной полимеризации. Образовавшийся полимер в виде твердых частиц, не растворимых в воде, осаждается и отделяется фильтрованием.

5.2. Технология пластических масс

Материалы, получаемые из природных или синтетических высокомолекулярных соединений (смол), способные под влиянием нагревания и давления приобретать форму и устойчиво сохранять ее в результате охлаждения или отверждения, называются пластическими массами.

Пластические массы широко применяются в машиностроении, приборостроении, электро- и радиотехнике, быту и т. п. Объясняется это тем, что они сочетают в себе ряд ценных свойств: являются теплоизоляционными материалами, хорошими диэлектриками, могут быть оптически и радиопрозрачными, упругими или эластичными. Пластические массы имеют низкую плотность (до 2000 кг/м^3), коррозионностойки, легко формуются в изделия, а некоторые из них по механическим свойствам превосходят стали, цветные металлы и их сплавы и могут заменять их при изготовлении деталей машин, приборов, аппаратуры, в производстве обшивок летательных аппаратов, автомобилей, вагонов, судов, корпусов приборов и т. п. Стоимость некоторых пластмасс не превышает стоимости цветных, а иногда и черных металлов при расчете на 1 м^3 материала. Однако пластмассы имеют низкую теплостойкость, подвержены

«старению». Большинство из них могут работать в интервале температур от 60 до 150°C и только некоторые – до 300°C. Старение пластических масс – процесс, при котором под влиянием различных факторов (окисление, облучение и т. п.) изменяются состав и структура макромолекул. Пластические массы делят на простые (ненаполненные) и сложные, или композиционные.

Простые пластмассы получают только из одного высокомолекулярного соединения – например, полиэтилена.

Сложные, или композиционные, пластмассы состоят из смолы, наполнителей, пластификаторов, красителей, стабилизаторов, отвердителей и других добавок.

Наполнители – твердые вещества, вводимые в состав пластмассы для придания или усиления определенных механических или диэлектрических свойств, снижения усадки, горючести и стоимости изделий, улучшения внешнего вида и т. п.

Пластификаторы – вещества, повышающие пластичность, эластичность композиции. Введение их в большом количестве снижает прочность на растяжение и сжатие при увеличении предела прочности на удар. В качестве пластификаторов используют малолетучие вещества, большей частью жидкости (касторовое масло, дибутилфталат, трикрезилфталат, трикрезилфосфат и др.).

Красители придают пластмассам необходимую окраску. Они должны хорошо смешиваться и совмещаться с полимером или растворяться в нем и выдерживать воздействие различных факторов, сохраняя цвет как в процессе формования, так и в изделии.

Отвердители – вещества, способные переводить линейную структуру полимера в пространственную в результате сшивания макромолекул между собой. При этом получаемый полимер становится нерастворимым, хрупким и твердым. Примером таких процессов может служить отверждение полиэпоксидных смол диаминами или вулканизация каучука при помощи серы. К отвердителям относятся уротропин, дикарбоновые кислоты, диамины, ненасыщенные мономеры и др.

В состав композиционных пластмасс (в зависимости от назначения изделия) часто вводят в небольших количествах и другие добавки: **смазывающие вещества**, облегчающие прессование и удаление изделий из формы; **порообразователи** – вещества, которые обеспечивают получение пено- и поропластов; **стабилизаторы** – вещества, способствующие сохранению пластмассой

первоначальных свойств; **фунгициды** – вещества, вводимые против разрушающего действия плесени, и пр. В промышленности выпускается большое количество синтетических смол и пластмасс на их основе. Пластмассы в зависимости от химической природы и методов получения основных компонентов – смол, входящих в их состав, подразделяются на четыре класса.

1. Пластмассы на основе высокомолекулярных соединений, полученных цепной полимеризацией. К ним относятся пластмассы на основе полимеров этилена, винилового спирта и их производных и др.

2. Пластмассы на основе высокомолекулярных соединений, полученных поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией. К ним относятся пластмассы на основе фенолоальдегидных (фенопласты) и аминокформальдегидных смол (аминопласты), кремнийорганических полимеров и др.

3. Пластмассы, содержащие природные полимеры. К ним относятся простые и сложные эфиры целлюлозы (целлулоид, этролы), белковые вещества (галлалит) и др.

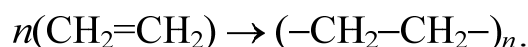
4. Пластмассы на основе природных и нефтяных асфальтов, а также смол, получаемых деструкцией различных органических веществ.

Кроме того, в промышленности получают пластмассы смешанного типа, которые содержат смолы различных классов; при этом получают материалы с большим разнообразием свойств.

5.3. Пластические массы на основе полимеризационных смол

К полимеризационным смолам относятся полиэтилен, полистирол, полимеры и сополимеры хлористого винила, фторпроизводных этилена, полиакрилаты, полипропилен, полиизобутилен, поливинилацетат, полиформальдегид и др. Пластмассы, получаемые на их основе, нашли широкое применение. Они выпускаются без наполнителя, термопластичны, обладают хорошими диэлектрическими свойствами, высокой ударной вязкостью (за исключением полистирола), химически стойки, но большинство из них имеет низкую теплостойкость.

Полиэтилен получают полимеризацией этилена по схеме



В промышленности применяют три метода полимеризации этилена:

1) при высоком давлении (100–200 МПа) и температуре 180–200°C в присутствии кислорода (0,005–0,050%) или пероксидов;

2) при низком давлении (2–6 МПа) в присутствии металлоорганических катализаторов (четырёххлористый титан и триэтилалюминий);

3) при среднем давлении (30–70 МПа) в присутствии оксидных катализаторов (Cr_2O_3 , CrO_3 и др.).

Полимеризация этилена при высоком давлении осуществляется в реакторах трубчатого типа или в реакторах с мешалкой.

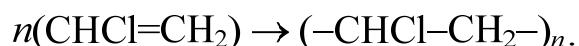
Полимеризация этилена при низком давлении (2–6 МПа) осуществляется в реакторе с мешалкой. Этилен растворяют в жидком углеводороде (бензине), затем в раствор вводят катализатор (смесь триэтилалюминия и тетрахлорида титана). При нагревании раствора до 70°C и перемешивании образуется полимер, который после отделения от бензина промывается спиртом (для удаления катализатора), сушится и гранулируется. Так как триэтилалюминий при соприкосновении с воздухом воспламеняется и взрывается, то все операции ведутся без доступа воздуха. Молекулярная масса полимера от 75 000 до 350 000.

Полимеризация этилена при среднем давлении (30–70 МПа) проводится в присутствии катализаторов оксидов металлов с переменной степенью окисления (оксид хрома, нанесенный на пористый носитель, например на алюмосиликат). Этилен, растворенный в бензине, при нагревании до 120–150°C и соприкосновении с катализатором полимеризуется. По окончании реакции полимер отделяется от бензина, промывается, сушится и гранулируется.

Полиэтилен устойчив к воздействию щелочей, кислот, растворов солей, не растворяется на холоде в органических растворителях, но разрушается трихлорэтиленом, CCl_4 , толуолом, ксилолом, галогенами, серой и кислородом, особенно при нагревании. Из него производят трубы, фасонные изделия, краны, шестерни, арматуру, аккумуляторные баки, и т. п., применяемые в химической промышленности. Высокие диэлектрические свойства полиэтилена обуславливают его применение для изготовления высокочастотной

кабельной изоляции для радиолокаторов, радио- и телевизионных, телеграфных и телефонных деталей. Применяется он для изготовления небьющейся посуды, молочных и других бутылок, пленок и т. п., синтетического волокна, сохраняющего свои свойства до -60°C и устойчивого в кислотах и щелочах.

Полихлорвинил получают из хлористого винила $\text{CHCl}=\text{CH}_2$. Полимеризацию хлористого винила проводят лаковым, эмульсионным и блочным методами по уравнению реакции



Винипласт – жесткий материал, получаемый из чистой полихлорвиниловой смолы со стабилизатором (амины, оксиды металлов). Он обладает высокой прочностью, поддается различным способам механической обработки, хорошо сваривается и склеивается, стоек к воздействию почти всех минеральных кислот, к щелочам, к растворам солей любых концентраций, но разрушается в сильно окислительных средах (азотная кислота высокой концентрации, олеум) и растворим в аренах и хлорированных углеводородах.

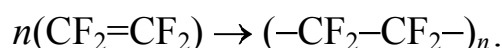
К недостаткам винипласта следует отнести то, что он набухает в воде и имеет низкую ударную вязкость. Из винипласта изготавливают вальцеванием и формованием листы, вентили, краны, трубы и т. п. Он применяется для защиты стальных аппаратов. Из листового винипласта изготавливают крупные аппараты высотой 4 м и диаметром 1,5 м, сложные фильтры, вентиляционные системы в помещениях с коррозионно-агрессивной средой. В строительстве поливинилхлорид применяется для получения полихлорвинилового линолеума, пенополихлорвинила и полихлорвиниловой пленки.

Пластикат получают из полихлорвиниловой смолы, наполнителей и красителей; чтобы облегчить получение листового материала и для лучшего смешения в смесь вводят пластификаторы (30–60% от массы смолы): дибутилфталат, трикрезилфосфат и др. При вальцевании и каландрировании получается мягкий листовый материал. Толщина листов может быть от 0,1 мм и до нескольких миллиметров. Пластифицированный материал эластичен. Это позволяет применять его для изготовления водонепроницаемых плащей, плиток для полов, небольших шлангов, чемоданов, приводных ремней, армированных тканей, транспортерных лент, изделий народного потребления и т. п. Полихлорвиниловый пластикат обладает меньшими антикоррозийными свойствами, чем вини-

пласт, хуже сцепляется с металлом, поэтому реже применяется для защиты химической аппаратуры. Сополимеры хлористого винила с винилацетатом, винилиденхлоридом, метилметакрилатом широко применяются в технике, так как обладают более высокими химическими и механическими свойствами, чем полимеры, получаемые из индивидуальных мономеров.

Фторопласты представляют собой полимеры галогенопроизводных этилена, у которых водород в отличие от полиэтилена замещен фтором, а иногда фтором и хлором. Фтор и хлор соединены с углеродом чрезвычайно прочно, что сказывается и на свойствах полимеров. Наибольшее применение в технике имеют фторопласт-4 и фторопласт-3.

Фторопласт-4 – политетрафторэтилен – получают полимеризацией тетрафторэтилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$:

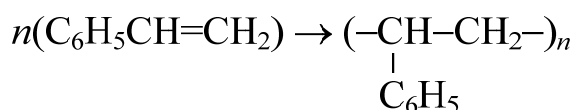


Полимеризацию тетрафторэтилена проводят эмульсионным способом при 70–80°C и 4–10 МПа. Процесс ведут в автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали. Автоклав снабжен мешалкой и охлаждающей рубашкой. Инициатором реакции служит персульфат калия. Перед полимеризацией тетрафторэтилен смешивается с водой в соотношении 1 : 12–15. Фторопласт-4 представляет собой рыхлый порошок, хорошо прессующийся на холоде в плотные таблетки, служащие сырьем для получения изделий. При нагревании фторопласт-4 не плавится, а только размягчается. Если спрессованные таблетки нагревать до 360–380°C, то они спекаются в плотную белую массу. При дальнейшем нагревании до 425°C он плавится, превращаясь в очень вязкую жидкость. При температурах выше 425°C фторопласт-4 разлагается. Фторопласт-4 устойчив к концентрированным кислотам и щелочам, царской водке, хлорсульфоновой кислоте. При 300°C фторопласт-4 разрушается расплавленными щелочными металлами, элементарным фтором, трехфтористым хлором. Из фторопласта-4 получают волокно продавливанием эмульсии политетрафторэтилена через фильеру с последующей коагуляцией нитей. После спекания образовавшихся нитей получают однородное волокно. Приготовленная ткань из такого волокна обладает высокой прочностью, химической стойкостью, поэтому используется для фильтрования активных коррозионных жидкостей. Фторопласт-4 сохраняет свои механические

свойства до 327°C. До –100°C он сохраняет эластичность. Однако при охлаждении жидким воздухом он становится хрупким.

Из фторопласта-4 изготавливают уплотнительные детали (прокладки, сальниковые набивки, манжеты, сильфоны и др.), электро- и радиотехнические изделия (пластины, диски, кольца, цилиндры, изолирующие пленки), химически стойкие детали (трубы, стаканы, вентили, краны, мембраны, насосы и др.), пленки и пористые изделия, тканевые материалы.

Полистирол получают полимеризацией стирола лаковым, эмульсионным и блочным способом по уравнению реакции



Блочный полистирол получают полимеризацией стирола только под действием тепла и чаще всего непрерывным способом.

Эмульсионный полистирол получают в реакторах (эмалированных или из нержавеющей стали) емкостью 6–15 м³ с мешалкой и рубашкой для нагрева или охлаждения реагентов. При полимеризации стирола в реактор вводится вода, эмульгаторы (натриевые соли сульфокислот) и инициаторы (надсернокислый калий и др.). Полимеризация в реакторе периодическая, продолжительность 5–6 ч при 70–90°C. В результате полимеризации образуется стойкая тонкодисперсная смесь – латекс, который для осаждения полимера разрушают кислотами или солями (сульфат алюминия и др.). После промывки и отделения от воды полистирол сушат при 60–70°C и гранулируют. При непрерывной полимеризации стирола применяется 6–8 реакторов, в которых последовательно идет процесс полимеризации. Полученный полистирол имеет высокую молекулярную массу (200 000–400 000).

Изотактический полистирол получают полимеризацией стирола в присутствии катализаторов триэтил- или триизобутилалюминия, трихлорида титана и др. Он имеет кристаллическую структуру со строго регулярным положением боковых цепей. Полистирол разрушается азотной кислотой, растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах, алифатических эфирах, кетонах, стоек в спиртах, алканах и циклоалканах, растительных маслах, воске, в некоторых минеральных кислотах. Он хорошо поддается всем видам механической обработки, но обладает невысокой

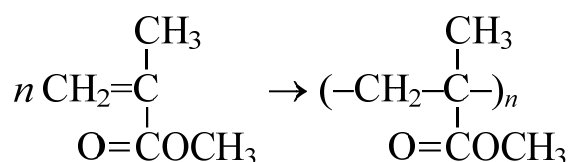
теплостойкостью и прочностью, способен к старению. Из полистирола получают пленочные материалы, трубы, листы, фасонные изделия, нити для изоляции кабеля. Особенно широко применяется полистирол в производстве товаров широкого потребления и для получения пенополистирола.

Полиакрилаты – продукты полимеризации акриловой и метакриловой кислот (акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, метакриловая кислота $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, сложные эфиры (этил-, бутил-, циклогексилакрилаты) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$, где R указывает соответствующий радикал ($-\text{C}_2\text{H}_5$ и т. п.)). Полимеризацию мономеров производных акриловой и метакриловой кислот осуществляют эмульсионным, блочным и лаковым способами. Полиакрилаты в зависимости от исходных мономеров имеют различные свойства. Так, полиметилакрилат – твердый эластичный пластик, полиэтилакрилат – менее твердый, но более эластичный и пластичный пластик, полибутилакрилат – пластичный, липкий полимер, а полициклогексилакрилат – твердый, крошащийся полимер.

Недостатком полиакрилатов является их малая термостойкость. При низких температурах они становятся хрупкими и ломкими. Для увеличения стойкости при пониженных температурах в смолы вводят пластификаторы (дибутилфталат, трикрезилфосфат, камфору и др.).

Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас, акрилат) имеет наибольшее значение в технике. Сырьем для получения полиметилметакрилата служит метиловый эфир метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{COOH} \end{matrix}$ – прозрачная подвижная жидкость.

Реакция полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты протекает по схеме



Для блочной полимеризации мономер смешивается с инициатором (пероксид бензоила) и пластификатором (дибутилфталат). Приготовленная смесь, например, при получении листа заливается в стеклянные формы, состоящие из двух соединенных между собой листов стекла. Форма с жидкостью помещается в печь, и процесс ведется до тех пор, пока весь мономер не превратится в полимер.

После охлаждения формы разнимают и извлекают лист образовавшегося органического стекла, который перерабатывается в изделия.

Полиметилметакрилат обладает высокой светопрозрачностью, хорошими диэлектрическими свойствами, маслостойкостью, бензостойкостью, водостойкостью, устойчив к действию разбавленных кислот, щелочей, растворов различных солей, не разрушается кислотами, окислителями, но растворяется в аренах и хлорированных углеводородах и набухает в спиртах. Органическое стекло выпускается авиационное, для технических изделий и изделий народного потребления. Оно может быть прозрачное, бесцветное, прозрачное цветное и непрозрачное. Органическое стекло используется для остекления самолетов, автомашин и т. п. Из него изготавливают стоп-сигналы, подфарники, шкалы, различные фасонные изделия. В радиотехнике на него наносят так называемые печатные схемы. В химическом машиностроении из органического стекла вырабатываются различные детали химической аппаратуры: кислотоупорные трубы, бачки, сосуды, смотровые стекла аппаратов и т. п. Органическое стекло является дугогасящим материалом и применяется в сухих высоковольтных выключателях.

Наряду с блочной полимеризацией метилового эфира метакриловой кислоты применяют и эмульсионную полимеризацию, в результате которой получают полиметилметакрилат в виде порошка, пригодного для переработки его в изделия методом литьевого прессования и формования. Эмульсионные порошки широко используются в протезном производстве и для технических целей (шкалы приборов, стекла часов, корпуса приборов и т. п.). К пластмассам, получаемым на основе полимеризационных смол, также относятся полипропилен, полиизобутилен, полиформальдегид и др.

Полипропилен $\left[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}- \right]_n$ имеет высокие механические свойства и более высокую температуру размягчения, чем полиэтилен. Он устойчив к растворам кислот, щелочей, солей, органическим растворителям. Из него изготавливают трубы, емкости, различные детали, волокна и т. п.

Полиизобутилен $\left[-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C} |}}- \right]_n$ представляет собой каучукоподобную массу, хорошо смешивающуюся с наполнителями

(технический углерод, графит). Он химически стоек, пластичен и поэтому используется для защиты аппаратуры от коррозии в виде листового обкладочного материала или в качестве прослоечного, эластичного изолирующего материала.

Полиформальдегид $[-CH_2-O-]_n$ не растворим при низких температурах во всех обычных растворителях, стоек к воздействию многих химических сред, плесени, насекомых, имеет высокие диэлектрические и механические свойства. Полимер сочетает жесткость, твердость, ударопрочность и сохраняет все свойства до 120°C. Его используют для получения шестерен, вкладышей автомашин и т. п. Из него изготавливают стоп-сигналы, подфарники, шкалы, различные фасонные изделия. В радиотехнике на него наносят так называемые печатные схемы. Заготовки из полиформальдегида, благодаря физиологической безвредности и устойчивости к дезинфекции и стерилизации, нашли широкое применение в пищевом оборудовании и медицине (например, в ортопедической стоматологии в качестве материала для изготовления каркасов бюгельных протезов).

5.4. Пластические массы на основе поликонденсационных смол и продуктов ступенчатой полимеризации

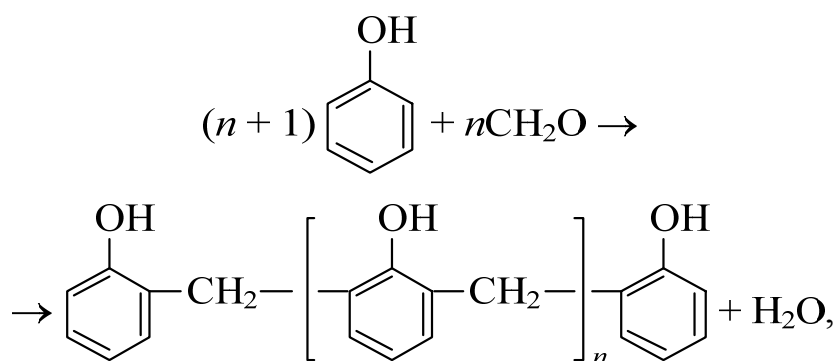
В отличие от полимеризационных смол поликонденсационные большей частью обладают термореактивными свойствами. Поэтому их отверждение, т. е. перевод в термореактивное состояние, сопровождается большими усадками, что может привести к растрескиванию получаемых изделий. Для снижения усадки изделий, уменьшения их стоимости и т. п. в состав смеси при формировании вводят наполнители. Изделия из таких материалов получают в основном методом прессования. Они длительное время могут работать при повышенных температурах, мало изменяя свои первоначальные механические свойства.

Для изготовления пластмасс этой группы применяют полимеры – феноло-формальдегидные, карбамидные, меламино-формальдегидные, полисилоксановые, полиэпоксидные, ненасыщенные полиэфирные смолы и др.

Фенопласты получают из смол, образующихся в результате поликонденсации фенолов или родственных соединений (крезол, ксиленол) и альдегидов (формальдегид, фурфурол, ацетальдегид и др.) в присутствии кислых или щелочных катализаторов.

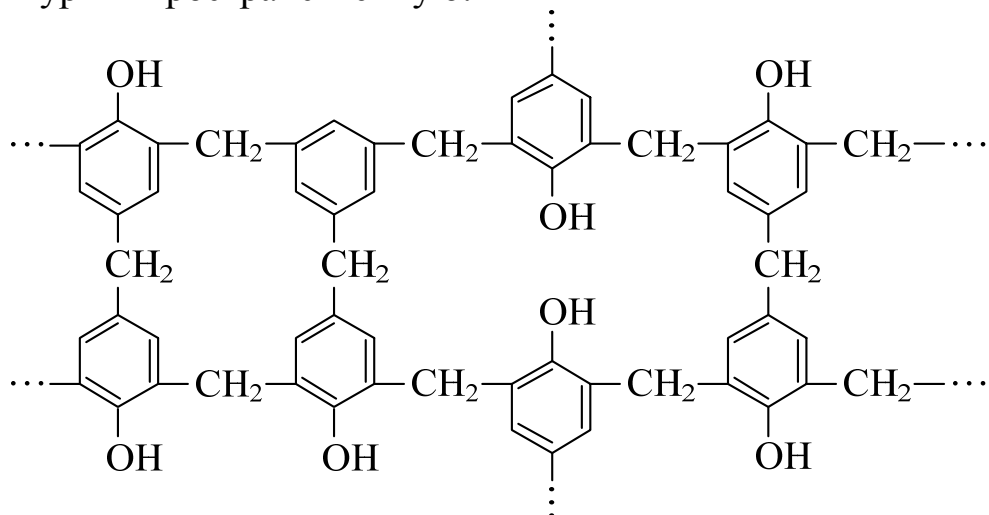
Феноло-формальдегидные смолы в зависимости от их свойств делятся на термореактивные и термопластичные.

Термопластичные (новолачные) смолы получают при поликонденсации формальдегида с избытком фенола в кислой среде. Чаще всего применяют формалин, содержащий 40 об. % формальдегида и соляную кислоту. Получаемые смолы при нагревании плавятся, а при охлаждении затвердевают, растворимы в спирте, так как имеют линейное строение. Новолачная фенольная смола образуется по схеме



где n обычно в пределах от 5 до 7.

Термореактивные (резольные) смолы получают поликонденсацией фенола с избытком формальдегида при соотношении 6 : 7 в щелочной среде $[\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Ba}(\text{OH})_2]$. Получаемые смолы при нагревании переходят из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое, что связано с переходом линейной структуры в пространственную:



Получение новолачной и резольной смолы мало отличается по технологии.

Литые пластмассы (литой резит и литой карболит) представляют собой ненаполненные фенопласты, состоящие только из смолы. Они применяются для изготовления декоративных изделий, которые получают механической обработкой с последующим склеиванием их. В настоящее время литые пластмассы из-за их невысоких физико-механических свойств и трудности переработки в изделия находят незначительное применение в технике.

Композиционные фенопласты по структуре наполнителя делятся на неслоистые (пресс-материалы) и слоистые (слойматериалы).

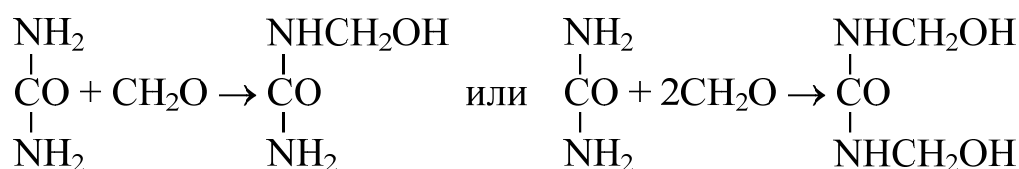
Неслоистые фенопласты и изготовление изделий из них основано на том, что феноло-формальдегидные смолы сочетаются с любым порошкообразным наполнителем.

Введение этих наполнителей позволяет улучшить водостойкость, теплостойкость, диэлектрические показатели и другие свойства получаемых материалов. В качестве наполнителей для получения изделий (посуда, тара) общетехнического назначения применяют древесную муку, для получения изделий, обладающих высокой термостойкостью, – асбестовую муку, а для повышения водостойкости и диэлектрических свойств – кварцевую муку. Пресс-порошки на основе феноло-формальдегидной смолы используют для изготовления изделий радиотехнического назначения, электронной аппаратуры, диэлектриков сложного контура, корпусов и крышек приборов, деталей, работающих при повышенных температурах и высокой влажности, сложноармированных деталей, устойчивых к коррозионному воздействию.

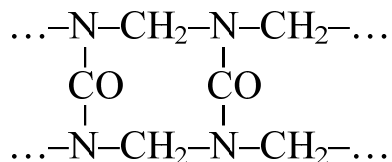
Слоистые пластики имеют в качестве наполнителей хлопчатобумажные очесы (волокниты), текстильную ткань (текстолит), асбестовое волокно (асбоволокнит), стекловолокно и стеклянную ткань (высокопрочные материалы), асбестовую ткань (асботекстолит), древесный шпон (древеснослоистые пластики – ДСП), бумагу (гетинакс) и др. Слоистые пластики изготавливают в виде листов, плит различной толщины, труб разного диаметра и т. п. Асбоволокниты используются для получения электроизоляционных деталей, работающих при повышенной температуре. Они сочетают повышенную теплостойкость и коррозионную стойкость с ударопрочностью. Листовой фаолит используется в качестве теплозащитных покрытий, кислотоупорного материала. Им футеруют

баки, трубы, реакторы. Изделия получают в основном механической обработкой. Древесно-слоистые пластики используются для изготовления шлюпок, спортивных лодок, деталей катеров, плит. Из плит изготовляют вкладыши, подшипники, шестерни, опорные рамы и другие изделия. Изделия из текстолитов должны обладать стойкостью к вибрационным нагрузкам, износоустойчивостью и электроизоляционными свойствами, поэтому из них изготовляют разнообразные детали машин, шестерни, подшипники, вкладыши, детали, работающие с трением, и т. п. Асботекстолиты применяются в качестве прокладочного материала для работы в условиях повышенных температур (до 250°C) и для изготовления деталей тормозных устройств, а также в электромашиностроении. Гетинакс широко применяется в электротехнике. Изделия из него работают при температуре от –60 до +70°C.

Аминопласты получают поликонденсацией карбамида и его производных: тиомочевины, дициандиамина, меламина или их смесей с формальдегидом. Наибольшее применение находят смолы, полученные поликонденсацией карбамида с формальдегидом. Взаимодействие карбамида с формальдегидом в щелочной среде в начальной стадии процесса происходит с образованием моно- и диметиллолмочевины:



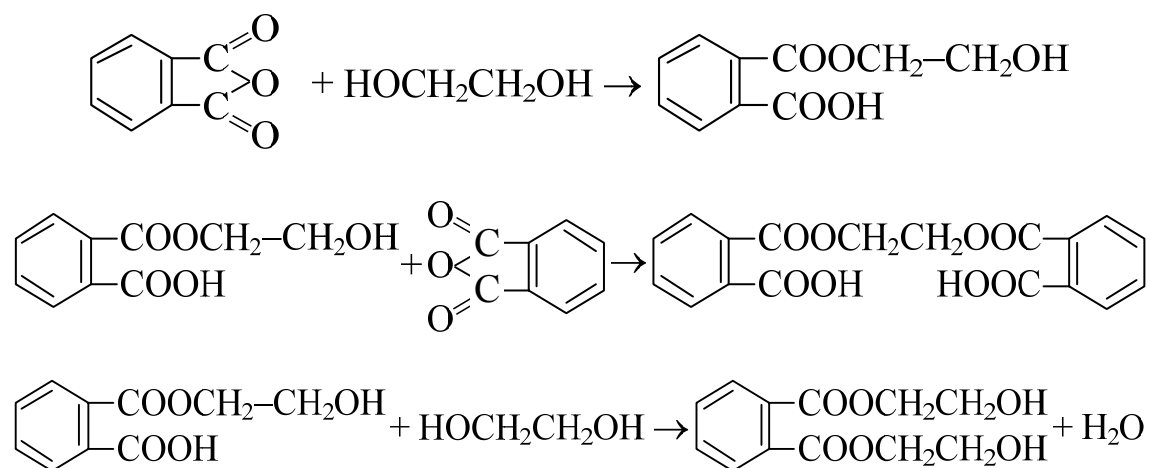
При дальнейшей поликонденсации этих продуктов получают нерастворимые карбамидные смолы. Строение этих смол приближенно можно выразить формулой



Аминопласты термореактивны, они менее термо- и водостойки, чем фенопласты, но обладают большей светостойкостью, бесцветны, не имеют запаха и хорошо окрашиваются. Они подобны фенопластам как по получению, так и по применению. Из аминопластов (порошки, приготовленные из смолы с целлюлозным

наполнителем) горячим прессованием под давлением получают пресс-материалы, слоистые материалы, наполнителем которых служат бумага, ткань, древесный шпон и др. Кроме того, эти смолы используются для получения лаков, эмалей, клеев и пенопластов. Из них изготовляют предметы широкого потребления, технические детали (выключатели, корпуса телефонов, абажуры и т. д.), строительно-облицовочные материалы, мебель, изоляцию. Пористые материалы используются в качестве теплоизоляционного промежуточного слоя в различных конструкциях.

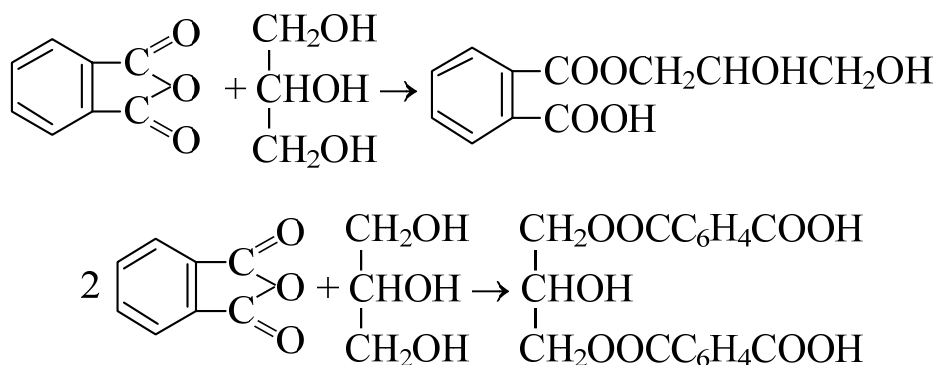
Полиэфирные смолы получают поликонденсацией многоосновных кислот (фталевая $C_6H_4(COOH)_2$, адипиновая $(CH_2)_4(COOH)_2$, малеиновая $HOOC-CH=CH-COOH$) с многоатомными спиртами (глицерин, гликоли, пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ и др.). Наибольшее применение находят гликолевые и глифталевые смолы, которые называют также алкидными. Они получают конденсацией этиленгликоля (гликолевые) и глицерина (глифталевые) с фталевым ангидридом. При конденсации этиленгликоля с фталевым ангидридом вначале образуются кислые эфиры, которые, взаимодействуя между собой или с исходными продуктами, образуют кислые и нейтральные эфиры, например



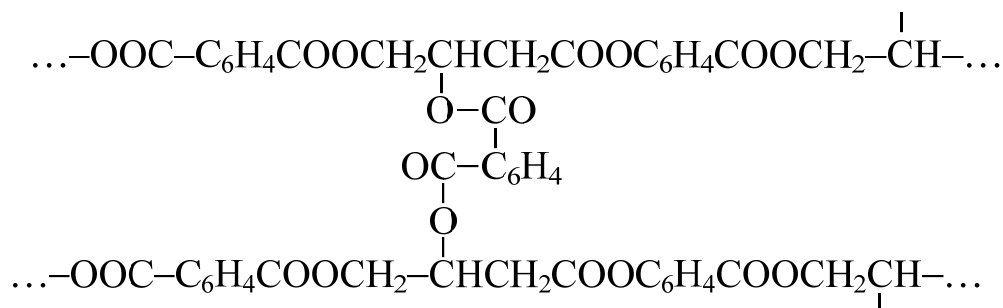
Полученные эфиры взаимодействуют между собой с образованием высокомолекулярных соединений:



Эти полимеры имеют линейное строение и применяются для изготовления пластификаторов. При конденсации глицерина и фталевого ангидрида в начале образуются кислые моно- и диэфиры:

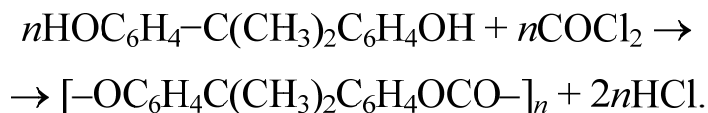


При повышении температуры до 180°C образуются пространственные полимеры:



Глифталевые смолы применяют для изготовления прессовочных и изоляционных композиций, лаков и эмалей.

Поликарбонаты (полиэфиры угольной кислоты) получают при взаимодействии фосгена COCl_2 с диоксисоединениями жирного и ароматического рядов в присутствии веществ, связывающих выделяющийся хлористый водород. Образование поликарбоната при взаимодействии дифенилолпропана и фосгена в щелочной среде протекает по уравнению реакции

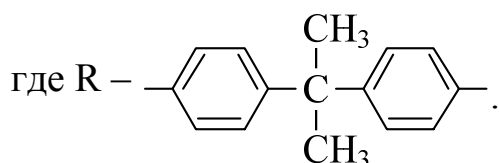
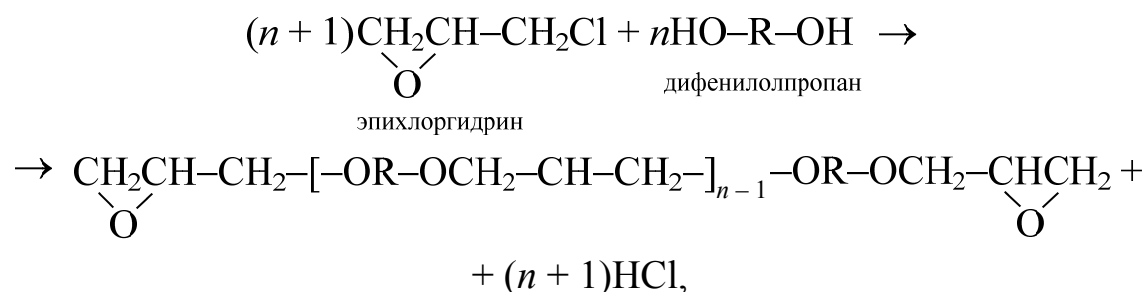


При пропускании фосгена через раствор дифенилолпропана в растворителе образуется поликарбонат – твердое прозрачное вещество с высокой температурой плавления (235–300°C) и высокими механическими, электроизоляционными и химическими свойствами. Он применяется для изготовления силовых (высокая удельная ударная вязкость) и электроизоляционных деталей (например, шестерни, рукоятки, валики, авто- и радиодетали, муфты, каркасы, катушки, детали нагревательных приборов и электронного оборудования и др.).

Полиэпоксидные смолы получают на основе соединений, содержащих оксидную (эпоксидную) группу $\begin{array}{c} | & | & | \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ | & \diagup & \diagdown \\ & \text{O} & \end{array}$, кольцо

которой легко раскрывается, что обуславливает высокую реакционную способность эпоксисоединений. Наибольшее применение находят смолы, получаемые из эпихлоргидрина $\text{CH}_2\text{Cl}-\begin{array}{c} | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{O} \end{array}\text{CH}_2$

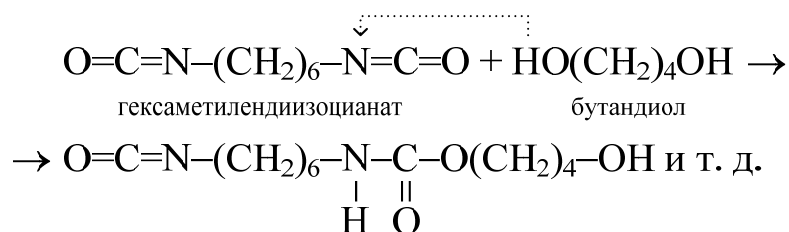
или его соединений и многоатомных фенолов (дифенилолпропана, гидрохинона) в щелочной среде. Получение смолы можно представить схемой



Условия проведения процесса и соотношение реагентов влияют на молекулярную массу (от 500 до 5000) и физико-механические свойства смол, поэтому они могут быть твердыми и жидкими. Смолы имеют линейное строение и реакционноспособные группы, поэтому при взаимодействии с отвердителями (амины, кислоты) как при комнатной температуре, так и при нагревании они образуют пространственную структуру, становясь неплавкими и нерастворимыми. Эпоксидные смолы обладают малой усадкой, высокой адгезией к металлам, стеклу, дереву, совмещаются с другими полимерами. Обладая высокими прочностными, электроизоляционными и антикоррозионными свойствами, полиэпоксидные смолы используются для получения разнообразных деталей и узлов электрических и других устройств, покрытий, клеев. Они незаменимы при производстве армированных пластмасс (стеклопластики, СВМ и др.), которые применяются при изготовлении моторных лодок, разнообразных изделий, используемых в авиа-, судо- и ракетостроении.

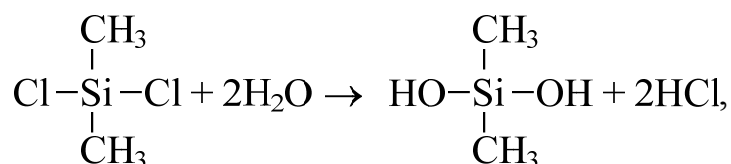
Полиуретаны получают при взаимодействии диизоцианатов (гексаметилен-, толуилендиизоцианат и др.) с гликолями (бутандиол,

трехатомные спирты). Образование смолы происходит ступенчато в смеси кипящих растворителей: хлорбензола и дихлорбензола по уравнению реакции

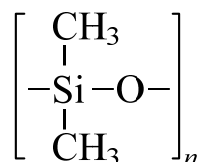


Получаемые смолы чаще всего имеют линейное строение, но в случае использования трехатомных спиртов или триизоцианатов образовавшиеся смолы обладают термореактивными свойствами. Полиуретаны устойчивы к воздействию кислорода, щелочей, кислот, пара, растворителей, обладают высокой адгезией, диэлектрическими и механическими свойствами. Поэтому они применяются для изготовления пластин, труб, медицинского инструмента, зубчатых колес, ткацких челноков, вкладышей подшипников и т. п., волокон, пористых материалов, лаков и клеев.

Кремнийорганические высокомолекулярные соединения получают из алкил- или арилхлорсиланов $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$ и др. последовательным гидролизом и поликонденсацией, например



до образования полимера, имеющего формулу



Наибольшее применение находят полимеры с метильными и фенильными группами, соединенными с атомами кремния. В зависимости от состава и свойств мономеров, температуры конденсации, катализатора и т. п. полимеры могут иметь линейное или пространственное строение и различную молекулярную массу. Полимеры со степенью полимеризации 20–30 – вязкие жидкости,

используются в качестве смазочных масел и для изготовления амортизаторов; со степенью полимеризации 800–1500 – для получения лаков и пластических масс; со степенью полимеризации 10 000 – 30 000 – для каучуков. На основе кремнийорганических смол изготавливают слоистые и прессовочные материалы. Эти материалы обладают высокими термо- и теплостойкостью, механическими и электроизоляционными свойствами.

Стеклопласты – материалы, получаемые из синтетических смол и наполнителя. Связующими при их получении служат полимеры линейного строения, способные образовывать трехмерную структуру. В качестве наполнителей применяют стекловолокнистые материалы. Промышленностью выпускается сравнительно большое количество различных марок стеклопластиков, которые подразделяются на стеклотекстолиты, анизотропные стеклопласты и стекловолокнисты.

Стеклотекстолиты – слоистые листовые материалы, получаемые методом горячего прессования уложенных правильными рядами полотнищ стеклянной ткани, пропитанных связующим. В качестве связующих используются полиэпоксидные, кремнийорганические, феноло-формальдегидные, феноло-поливинилбутиральные и другие смолы. Стеклотекстолит выпускают в виде листов различных размеров: длина до 2,4 м, ширина до 1 м, толщина 0,5–15,0 мм. Свойства стеклотекстолитов зависят от связующего и наполнителя. Как конструкционный материал стеклотекстолиты используются для изготовления фюзеляжей самолетов-снарядов, кузовов легковых и грузовых автомобилей, деталей машин, лодок, судов самолетов и т. п. Они незаменимы как высококачественный электроизоляционный материал, применяемый в радио- и электротехнике.

Стекловолокнистый анизотропный материал (СВАМ) получают из ориентированных стеклянных волокон путем параллельной их укладки при одновременном нанесении на них связующего (жидкие бутваро-фенольные и другие смолы). В зависимости от способа укладки волокон СВАМ может иметь высокую прочность вдоль расположения стекловолокон и более низкую в поперечном расположении, т. е. обладает упругой анизотропией. Из СВАМ изготавливают трубы, стойкие к химическим реагентам. В судостроении СВАМ применяется при строительстве катеров, лодок, баков, труб, деталей и конструкций кораблей и т. п. СВАМ используется

для изготовления кузовов автомашин, корпусов и внутреннего оборудования пассажирских вагонов, авто- и железнодорожных цистерн, хранилищ для химических реагентов и как электроизоляционный материал (электрощиты, электро- и радиотехническая аппаратура). Из СВМ готовят легкие плиты перекрытия и несущие панели стен, что способствует осуществлению бескаркасного строительства из термо- и звукоизолирующих строительных элементов. В угольной промышленности из СВМ выполняют кузова шахтных вагонеток и шахтные крепи. Крепь и другие конструкции значительно легче, чем металлические, влагостойкие, не подвержены коррозии и гниению.

Стекловолокниты готовят из волокон и связующего (фенолоформальдегидных, полиэфирных и других смол) прямым или литьевым прессованием при высоком давлении. Они используются при изготовлении деталей для обшивки вагонов, облицовочных панелей, строительных конструкций, оконных переплетов, огнестойких перегородок, вкладышей подшипников, фрикционных деталей, сильно нагруженных корпусов, термостойких (200°C) изделий и как электроизоляционный материал.

5.5. Получение изделий из пластмасс

Методы переработки пластмасс основаны на свойствах полимеров приобретать пластичность и текучесть при воздействии на них температуры и давления и сохранять затем в обычных условиях приданную форму. Пластмассы в зависимости от поведения их при нагревании делят на термореактивные и термопластичные, поэтому принадлежность к одной из этих групп определяет и методы их переработки. Например, при переработке термопластов материал сохраняет плавкость в готовом изделии и может быть переработан повторно в отличие от термореактивных материалов, у которых при переработке под влиянием температуры и давления происходят химические процессы, в результате чего получаемое изделие становится неплавким и нерастворимым. Основные способы переработки пластических масс в изделия: прессование, литье под давлением, экструзия, формование из листа, изготовление изделий намоткой, сварка и механическая обработка.

Прямое прессование применяется в основном при переработке термореактивных смол. При этом способе строго взвешенное количество прессматериала (в виде порошка или таблеток) помещают в оформляющую полость нижней части пресс-формы – матрицу, отполированную до зеркального блеска, и нагревают при помощи пара или электричества под давлением. Материал при этом расплавляется и под давлением верхней части пресс-формы – пуансона – заполняет ее рабочую часть.

После остывания форму раскрывают и изделие вынимают. Прямое прессование изделий из термопластичных смол применяется редко, так как полученное изделие нужно выдерживать в форме до полного его охлаждения, что увеличивает длительность процесса.

Литьевое прессование применяется при переработке термопластичных и термореактивных материалов. Оно отличается от прямого прессования тем, что обогреваемая загрузочная камера (тигель) соединена с матрицей литниковым каналом. Таким образом, предварительный нагрев материала и его формование проводятся при различных температурах. При этом способе материал, загруженный в камеру, нагревается до вязкотекучего состояния и давлением пуансона продавливается через литниковый канал в матрицу, полностью ее заполняя, где дополнительно прогревается. После выдержки материала в пресс-форме (что необходимо для затвердевания материала) последнюю раскрывают и извлекают готовое изделие.

Литье под давлением применяется при переработке термопластичных материалов (этролы, полистирол, полиэтилен, полиамиды и др.) в изделия. Это высокопроизводительный и совершенный метод, позволяющий устранить необходимость таблетирования материалов и сократить до минимума механическую обработку полученных изделий.

Порошкообразный или гранулированный материал подается в загрузочную воронку, из которой поступает в обогревательную камеру, где он через некоторое время становится пластичным и может течь под давлением. В камере перемещается плунжер, приводимый в движение от мотора. При движении плунжера вперед размягченный материал через сопло выдавливается в холодную форму, где и затвердевает. После выдавливания материала плунжер отходит назад, при этом новая порция порошкообразного

материала из загрузочной воронки засыпается в камеру. Затем плунжер идет вперед и процесс начинается снова. Для удаления изделия из формы имеются механические приспособления.

Такой способ позволяет быстро осуществить все операции по получению изделий и не требует охлаждения формы. Температура формования изделий примерно такая же, что и при прямом прессовании. Методом выдавливания, или **экструзией**, из полимерных материалов изготавливают изделия в форме листов, пленок, стержней, труб и т. п. Эти изделия могут быть очень большой длины и должны иметь одинаковое по всей длине сечение. Такие изделия можно получать только при непрерывном процессе формования, что и достигается при помощи специальных машин – экструдеров, напоминающих литьевые машины. Экструдеры имеют загрузочную воронку, через которую подается порошкообразный материал, и цилиндрическую камеру, внутри которой вращается близко прилегающий к стенкам камеры шнек. При вращении шнека материал вначале поступает в обогреваемую зону камеры, где он становится пластичным, а затем продавливается через оформляющую головку – мундштук экструдера. Форма оформляющей головки экструдера определяет профиль получаемого изделия. По выходе из головки экструдера изделие быстро охлаждается. Если изделие необходимо подвергнуть вытяжке, намотке, обрезке, экструдеры оборудуют соответствующими устройствами. Производительность машин и температурный режим работы экструдеров зависят от свойств перерабатываемого материала и устанавливаются опытным путем.

Формование из листа применяется при переработке листовых термопластичных материалов (заготовок). Получение изделий из пластмасс сложной формы, с большой поверхностью и малой толщиной стенок возможно только при применении метода переработки, называемого «формование (или штамповка) из листа». Из листа готовится заготовка, которая нагревается до высокоэластичного состояния, затем она закрепляется на матрице штампа, установленного на неподвижной плите пресса. После этого на нее воздействуют пуансоном. Выдержка заготовки между матрицей и пуансоном осуществляется до тех пор, пока она не охладится и не зафиксирует приданную форму. Наряду со штамповкой применяют формование изделий сжатым воздухом (пневмоформование), вакуумформование, контактное формование термореактивных материалов (стеклопластиков), изготовление изделий намоткой.

5.6. Производство синтетических волокон

Волокна – тела, длина которых во много раз превышает размеры их поперечного сечения. По происхождению волокна делятся на природные (натуральные) и химические. До начала XX в. ткани и другие волокнистые материалы изготавливались только из природных волокон.

Природные (натуральные) волокна подразделяются на *органические* и *неорганические*. К волокнам органического происхождения относятся волокна, получаемые из растений (хлопок, лен, пенька, джут, кенаф и др.), и волокна животного происхождения (шерсть, шелк). С развитием техники потребность в волокнах, обладающих высокими физико-механическими и химическими свойствами, все время возрастала. В настоящее время синтезировано около 500 различных видов волокон, из которых освоено промышленностью более 25.

Химические волокна подразделяются на *искусственные*, получаемые из природных полимерных соединений, и *синтетические*, получаемые из синтетических полимеров. Особую группу составляет стеклянное волокно. Синтетические волокна подразделяются на *карбоцепные* – хлорин, нитрон, политен, саран, виол и др., и *гетероцепные* – полиамидные, полиэфирные, полиуретановые и др. Химические волокна в отличие от натуральных могут обладать комплексом заранее заданных свойств (в зависимости от их будущего использования) и поэтому применение их растет с каждым годом. В настоящее время из химических волокон вырабатывается большое количество товаров народного потребления (ткани, трикотаж, меховые изделия, одежда и т. п.), различные технические изделия (корд, фильтровальные ткани, обивка для машин, парусина, парашюты, электроизоляция, приводные ремни, транспортерные ленты и др.). Применение химических волокон увеличивает сроки эксплуатации изделий, снижает их стоимость. Например, средний пробег автомобильных шин, изготовленных с применением вискозного корда, в 1,3–1,5 раза больше, чем пробег шин, изготовленных с применением хлопчатобумажного корда. Большинство химических волокон обладает высокой устойчивостью к агрессивным средам, поэтому их используют для герметизации и уплотнения аппаратов в химической и других отраслях промышленности.

5.6.1. Методы получения синтетических волокон

В методах получения химических волокон много общего, но вместе с тем каждый имеет и свои особенности. Независимо от применяемого сырья технология приготовления волокон складывается из следующих стадий:

- а) получения исходного материала;
- б) приготовления прядильной массы;
- в) формования волокна;
- г) отделки.

Для получения исходного материала применяются полимеры, обладающие нитевидным (линейным) строением, определенной молекулярной массой (15 000–100 000), высокой степенью чистоты, хорошей растворимостью или плавкостью. Указанные свойства позволяют получать однородную прядильную массу, придавать макромолекулам ориентированное вдоль оси волокна расположение, формовать прочные и гибкие нити. Исходными материалами для формования синтетических волокон служат смолы, а для получения искусственного волокна – природные полимеры, которые предварительно очищаются от примесей.

Формование волокна, или прядение, состоит в том, что прядильный раствор или расплав подается в строго определенном количестве в единицу времени в прядильный насос и, пройдя через фильтр, поступает в фильеру (нитеобразователь), имеющую до 25 000 отверстий диаметром 0,04 мм и выше. Образовавшиеся при прохождении через фильеру тонкие струйки раствора или нити расплава охлаждаются или обрабатываются химическими реагентами. На прядильной машине устанавливается 60–100 фильер, причем каждая имеет свой прядильный насос и приспособление для приемки образовавшегося волокна. Формование волокна проводят мокрым или сухим способом.

Мокрый способ прядения используется для получения волокна из раствора. Мокрый метод применяется при изготовлении вискозного, медно-аммиачного, белкового волокна, а иногда и при получении синтетических волокон.

Сухой способ прядения применяется для получения волокна из раствора или расплава смолы. Сухим способом получают ацетатное и некоторые другие синтетические волокна. Способ может быть рентабелен только при улавливании легколетучих растворителей с последующим их использованием. При формовании волокна

из расплава смола в виде крошки из бункера поступает на обогреваемую решетку, где плавится, и насосом высокого давления продавливается через фильеру. Пучок волокон, охлаждаясь в камере воздухом, затвердевает, собирается в нить и наматывается на бобину. Скорость формования волокна (560–1000 м/мин) из расплава в несколько раз больше, чем из раствора по мокрому способу. Данным способом получают волокна из капрона, нейлона и т. п.

Отделка волокна необходима потому, что оно после формования не является готовой продукцией. Отделка включает операции, связанные с удалением загрязнений, сушку, в ряде случаев отбелку, а иногда и окраску. Текстильную и кордную нить подвергают крутке. Кроме того, все виды волокон обрабатываются жиросодержащими растворами (замасливание) для облегчения их дальнейшей переработки (прядение штапельного волокна, вязание, ткачество и др.). После окончательной обработки волокна наматываются на шпули (шелк) или пакуются в кипы либо рулоны (штапель).

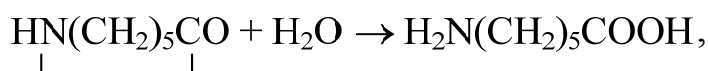
5.6.2. Синтетические волокна

Синтетические волокна обладают малой горючестью, высокими механическими и сравнительно высокими химическими свойствами, низкой гигроскопичностью, устойчивостью к действию микроорганизмов, истиранию и многократным деформациям. Поэтому их значение в технике с каждым годом растет.

Полиамидные волокна готовят из полиамидных смол, получаемых полимеризацией лактамов, поликонденсацией диаминов и дикарбоновых кислот, аминокислот. Смолы в зависимости от их свойств могут использоваться для получения пластмасс, волокон, клеев, пленок. Для получения волокон используют линейные полиамиды с молекулярной массой более 10 000. Полиамидные волокна устойчивы к биохимическим воздействиям, истиранию, к действию многих химических реагентов, обладают высокой упругостью, но растворяются в концентрированных кислотах, феноле, крезоле, малогигроскопичны, они сочетают хорошие литьевые качества, способность к ориентации и кристаллизации с механической прочностью.

Капрон получают из смолы капрон, синтезируемой из лактама ϵ -аминокапроновой кислоты – капролактама $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$.

Расплавленный капролактам смешивается с активатором (0,5–1,0% CH_3COOH) и водой (5–10%) и после фильтрации подается на полимеризацию, осуществляемую под давлением 150 МПа и при 250°C в среде азота. При высокой температуре вода реагирует с капролактамом с образованием ϵ -аминокапроновой кислоты:



которая затем вступает во взаимодействие с капролактамом с образованием смолы капрон $[-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-]_n$. Расплавленная смола из автоклава выдавливается азотом, застывает, затем дробится, промывается горячей водой для удаления низкомолекулярных соединений и сушится при $80\text{--}90^\circ\text{C}$ в течение 48–60 ч.

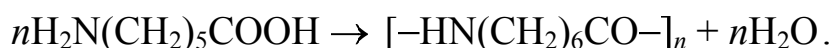
Синтетическое волокно из смолы капрон получают методом сухого прядения из расплава при скорости прядения волокна 1500 м/мин, т. е. в 15–20 раз больше скорости прядения вискозного волокна. Полученное капроновое волокно подвергают вытяжке в 3,5–5,0 раз, крутке, промывке, сушке, перемотке. Оно эластично, прозрачно, устойчиво к истиранию и микроорганизмам. Из него готовят ткани для одежды, веревки, обладающие прочностью стального каната, высокопрочный корд, фильтровальные и технические ткани, электроизоляционные материалы, стропы, рыболовные сети и т. п. Однако волокно имеет незначительную светостойкость.

Найлон (анид) получают из смолы найлон, образующейся при поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина:



Поликонденсацию проводят при 280°C в течение 8–10 ч в присутствии уксусной кислоты до степени полимеризации 100–130. В процессе образования смолы выделяется вода, которую для получения полимера необходимо полностью удалять из сферы реакции. Формование волокна и дальнейшая его переработка аналогичны процессам получения волокна капрон.

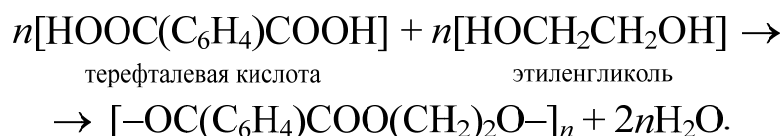
Энант готовят из смолы энант, получаемой при поликонденсации аминокислоты $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$:



Образование полимера протекает до конца в отличие от процесса образования смолы капрон.

Полиамиды – капрон, нейлон, энант – по свойствам мало отличаются друг от друга, но температуры плавления их различны. Капрон плавится при 215°C, энант – при 225°C, а анид (нейлон) – при 245–250°C. Получаемые из них волокна также мало отличаются по свойствам, поэтому применение их аналогично применению волокна капрон.

Полиэфирные волокна, например лавсан, получают из смолы лавсан. Процесс образования смолы идет по следующей схеме:



Обычно в качестве сырья применяют не терефталевую кислоту, а ее диметиловый эфир $\text{H}_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOCH}_3$. Поликонденсацию проводят в расплаве в атмосфере инертного газа при 280°C и высоком вакууме в присутствии катализаторов (алкоголяты, борат цинка, оксид свинца и др.) до степени полимеризации 80–120. По окончании процесса смола из аппарата выдавливается азотом в ванну с водой, где быстро охлаждается. Из полученной смолы волокно лавсан формуют по сухому методу прядения из расплава (смола плавится при 260°C) с последующей вытяжкой.

Лавсан производят в виде штапельного волокна, применяемого в смеси с хлопком, шерстью для изготовления тканей, трикотажных и других изделий, а в чистом виде – для производства фильтров, войлока и технических сукон; в виде шелка – для изготовления тканей, тюля, электроизоляции, приводных ремней, транспортерных лент, автокорда, брезентов и т. п. Лавсан не подвергается усадке, не боится влаги, устойчив против кислот и щелочей, бактерий, света, термостоек и имеет высокую прочность на разрыв 5,5–6,5 МПа. Трудоемкость производства лавсана в 6–7 раз меньше трудоемкости производства натуральной шерсти и в 4 раза – хлопкового волокна.

Полиакриловые волокна формуют из полимеров, получаемых на основе акрилнитрила $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ или сополимеров акрилнитрила и других винильных соединений. Для волокон с молекулярной массой 40 000–60 000 полимеризацию акрилнитрила проводят в водном растворе в присутствии окислителей (гидросульфат

натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и персульфат калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Формование волокон осуществляют по сухому и мокрому способам прядения. Эти волокна выпускаются во многих странах под названиями: нитрон (страны СНГ), орлон, креслан (США), крилон (Франция), ПАН (Германия), куртель (Англия) и т. д.

Нитрон устойчив к действию окислителей, тепла (до 120–130°C) и света, не теряет прочности во влажной среде, не подвергается гниению; но он малостоек к действию щелочей и серной кислоты, имеет низкую гигроскопичность и сравнительно плохо окрашивается. Пряжа из полиакриловых волокон применяется для изготовления трикотажных изделий, фильтровальных, обивочных и других тканей, парусов, канатов и т. д.

5.7. Технология производства эластомеров и изделий из них

Резиновая промышленность потребляет большое количество синтетических и природных материалов: натуральный и синтетические каучуки, природные и синтетические волокна и др. Она поставляет большое количество разнообразных резиновых, резинотканых и резинометаллических изделий, деталей и т. п., используемых в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, транспорта и т. д. Ассортимент резиновых изделий насчитывает более 40 000 различных наименований: автомобильные и авиационные шины, приводные ремни, гибкие шланги и рукава, детали машин, электроизоляционные материалы, гуммированные цистерны, баки, трубопроводы, предметы санитарии и гигиены и т. п. Широкое применение резины объясняется ее высокой прочностью, эластичностью, амортизационными свойствами, высоким сопротивлением к истиранию, устойчивостью ко многим агрессивным химическим средам. Обладая газо-, водонепроницаемостью и высокими диэлектрическими свойствами, резина применяется в электротехнической промышленности, в производстве кабеля, азростатов, дирижаблей, надувных лодок, скафандров и т. п. Применение резины в новых отраслях техники ставит перед резиновой промышленностью задачу получения резин с повышенной термостойкостью, с высокими механическими, химическими и другими свойствами. Так, в настоящее время требуются резины,

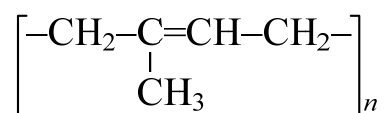
устойчивые к температурам от -100 до $+350^{\circ}\text{C}$ (Арктика, Антарктида, стратосфера, летательные аппараты и т. п.), к окислителям, бензину, маслам, растворителям, облучению. Такого типа резины получают при использовании синтетических каучуков.

5.7.1. Сырье для производства эластомеров

Основным сырьем для получения композиций на основе эластомеров служит каучук, который почти не находит самостоятельного применения в промышленности.

Каучуки (эластомеры) относятся к высокомолекулярным соединениям, которые легко деформируются под действием внешней нагрузки и принимают свою первоначальную форму после ее устранения. Это объясняется тем, что макромолекулы каучука находятся в свернутом состоянии и при снятии нагрузки свертываются снова. Каучук часто относят к эластичным полимерам, или эластомерам. Для получения резины применяют натуральный и синтетические каучуки.

Натуральный каучук (НК) – высокомолекулярное соединение – полиизопрен:



Синтетические каучуки подразделяются на органические, состоящие в основном из углеводородов и их производных; элементоорганические, в макромолекулы которых входят атомы кремния, олова, кислорода и др., а боковые цепи содержат углеводородные группы; и неорганические, не содержащие углерода. Синтетические каучуки, состоящие из звеньев одного мономера, называют *гомополимерными* каучуками, а состоящие из двух или более мономерных звеньев – *сополимерными*.

По назначению каучуки подразделяются на каучуки *общего назначения*, применяемые для изготовления массовых резиновых изделий (шины, ремни, ленты, обувь и т. п.), и *специального назначения*, используемые для изготовления резиновых изделий с особыми свойствами (высокая химическая стойкость, устойчивость к маслам, тепло- и морозостойкость и т. п.). Каучуки характеризуются эксплуатационными и технологическими свойствами. К эксплуатационным свойствам относятся механические, физические

и химические свойства, а к технологическим – их пластичность, способность к пластикации, к смешению с другими добавками, клейкость, способность вулканизоваться и др.

Натуральный каучук. До 1932 г. натуральный каучук был единственным сырьевым материалом для получения резины. Его добывают из млечного сока – латекса – каучуконосных растений. В настоящее время товарный каучук получают из млечного сока тропического дерева гевеи, растущего в Индонезии, на Цейлоне, Вьетнаме и др. Латекс – молочно-белая жидкость, представляющая собой полидисперсную коллоидную систему, содержащую 34–37% каучука, взвешенного в воде (52–60%), 2,0–2,7% белков, 1,65–3,40% смол, 1,5–4,2% сахара и 0,2–0,7% минеральных веществ. Состав латекса зависит от возраста дерева, времени года, климатических условий и т. п. Для получения натурального каучука млечный сок на месте добычи обрабатывают кислотами (HCOOH , CH_3COOH), в результате чего происходит коагуляция и образуется гель, который далее промывается водой, прокатывается на вальцах в листы, сушится, упаковывается в кипы и поставляется потребителю.

Натуральный каучук – термопластичный полимер, имеющий строго регулярную структуру и линейное строение. Он состоит из элементарных звеньев изопрена, соединенных между собой в длинную нитевидную гибкую макромолекулу со средней молекулярной массой от 150 000 до 500 000 (длина макромолекулы 10^{-15} – $4 \cdot 10^{-5}$ нм, поперечное сечение около $3 \cdot 10^{-19}$ нм). Такое строение макромолекулы определяет физические и механические свойства натурального каучука и, в частности, его высокую эластичность. Натуральный каучук набухает в бензине, бензоле, сероуглероде, хлороформе (увеличение в объеме до 1000%), а затем растворяется с образованием вязких растворов. Такие растворы применяются в качестве клея. Он реагирует с галогенами, тиоспиртами, меркаптанами, тиокислотами и т. п. Реакции натурального каучука с химическими веществами сопровождаются разрывом макромолекулярных цепей и сшиванием их в сложные сетчатые структуры, что изменяет физические и механические свойства каучука, например растворимость, прочность, эластичность и т. п. Кислород, озон и другие окислители вызывают деструкцию каучука, т. е. изменяют свойства резиновых изделий при хранении и эксплуатации. Это явление называется старением каучука и резины. Натуральный каучук при нагревании выше 200°C разлагается

с образованием низкомолекулярных углеводородов (изопрен и др.), а при радиационном облучении – водорода. Он легко реагирует с серой, хлористой серой, органическими пероксидами и другими соединениями, которые вызывают вулканизацию. При этом образуются пространственные (сшитые) структуры, в которых линейные макромолекулы каучука соединены между собой атомами серы или другими химическими веществами.

Натуральный каучук в основном перерабатывается в резину, причем 60% его используется для изготовления автомобильных шин и только около 1% применяется в сыром виде (резиновый клей, креповая подошва).

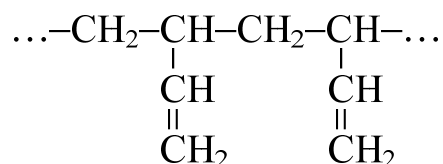
Синтетические каучуки. Развитие техники, и в частности автомобилестроения, увеличило потребление натурального каучука. Однако низкая производительность труда при получении натурального каучука, невысокая стойкость к агрессивным средам и т. п. обусловили проведение исследовательских работ для разработки и производства синтетического каучука. В 1932 г. по методу академика С. В. Лебедева впервые в мире был пущен завод по производству синтетического каучука (СК) из дивинила, получаемого из этилового спирта. Получение синтетических каучуков складывается из двух стадий: 1) синтеза мономеров; 2) их полимеризации или поликонденсации. Для получения синтетического каучука и латексов применяют так называемые каучукогенные мономеры (бутадиен, стирол, изопрен, хлоропрен, изобутилен, нитрил акриловой кислоты и др.).

По применению синтетические каучуки подразделяются на каучуки общего назначения: бутадиеновый (СКБ, СКД), бутадиен-стирольный (СКС), бутадиен-метилстирольный (СКМС), изопреновый (СКИ); и специального назначения: бутадиен-нитрильный (СКН), хлоропреновый, бутилкаучук, тиоколовый, силиконовый (СКТ) и др.

Бутадиеновый каучук (СКБ) $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$ получают из бутадиена $CH_2=CH-CH=CH_2$, который образуется при дегидрировании и дегидратации этилового спирта (метод Лебедева) или дегидрировании бутана C_4H_{10} . Последний способ является наиболее прогрессивным, так как позволяет использовать газы переработки нефти и нефтепродуктов.

Полимеризацию бутадиена проводят при 30–40°C и давлении 90–100 МПа в жидком (стержневой способ) или в газообразном

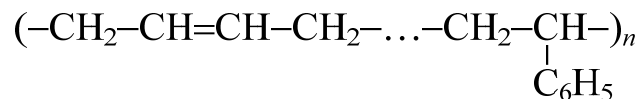
состоянии (бесстержневой способ) в автоклавах периодического действия. В качестве катализатора при стержневом методе применяется металлический натрий, поэтому и каучук часто называют натрий бутадиеновым. При стержневом способе жидкий бутадиен заливается в автоклав, который подогревается для ускорения начальных стадий процесса полимеризации, а затем охлаждается для отвода тепла, выделяющегося в ходе реакции. По окончании реакции давление в автоклаве снижают, и при этом удаляются газообразные продукты (бутадиен, псевдобутилен и др.). Полимер в виде блока выгружают из аппарата в токе азота. Свойства СКБ зависят от строения макромолекул, температуры полимеризации, чистоты исходных продуктов, равномерности распределения катализатора. Наличие в макромолекуле СКБ боковых ответвлений



снижает его механические свойства. Обычно каучук получается неоднородным по составу. Для придания однородности его обрабатывают в вакуум-смесителях, вводя в полимер противостарители — вещества, предохраняющие его от воздействия кислорода воздуха, затем обрабатывают на вальцах и упаковывают в виде листов. Его средняя молекулярная масса 85 000–200 000. СКБ имеет малую клейкость, эластичность, низкую прочность и морозостойкость по сравнению с натуральным каучуком. СКБ применяется для изготовления изделий общего назначения (автошины, обувь, резинотканые и другие изделия).

В последнее время разработан способ получения бутадиенового каучука СКД (синтетический каучук дивиниловый), химический состав которого одинаков с составом СКБ, но в отличие от СКБ макромолекулы этого каучука имеют строго линейное строение: $\dots-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\dots$. Свойства такого каучука превосходят свойства СКБ, приближаются к свойствам натурального каучука, а изнosoустойчивость его выше последнего. При полимеризации бутадиена в водной эмульсии получают синтетический латекс, который служит сырьем при изготовлении асбестовых технических изделий и заменителей кожи.

Бутадиен-стирольные каучуки (СКС) – продукт сополимеризации бутадиена со стиролом:

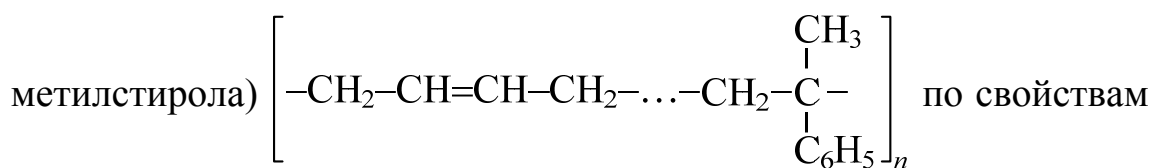


В зависимости от соотношения бутадиена и стирола получают различные марки каучука: СКС-30 (70 : 30), СКС-50 (50 : 50), СКС-10 (90 : 10) и др.

Полимеризация осуществляется эмульсионным способом.

Бутадиен-стирольный каучук СКС-30 является универсальным каучуком, служащим для изготовления шин, транспортерных лент и других резиновых изделий; каучук СКС-10 по морозостойкости приближается к натуральному каучуку, поэтому он используется для получения морозостойких резиновых изделий.

Бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30 (содержит 30%



не уступает СКС-30 и широко используется для получения резин.

Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН) – сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты:



Сополимеризация проводится в водной эмульсии.

Бутадиен-нитрильные каучуки выпускают марок СКН-18, СКН-26 и СКН-40 (цифры указывают количество бутадиена и нитрила акриловой кислоты в каучуке, например СКН-18 – 82 мас. ч дивинила и 18 мас. ч нитрила акриловой кислоты). Бутадиен-нитрильные каучуки обладают высокой масло- и бензостойкостью. Они набухают в маслах в 30–100 раз меньше, а в бензоле в 10–20 раз меньше, чем натуральный каучук. Чем выше содержание в каучуке нитрила акриловой кислоты, тем выше их масло- и бензостойкость. Морозостойкость этих каучуков падает с повышением содержания нитрила акриловой кислоты. Поэтому для получения резин, устойчивых к низким температурам, маслам, бензину и другим углеводородам, чаще всего применяют СКН-18. Каучуки применяются для изготовления

бензо- и маслостойких рукавов, прокладок и других изделий, для нефтяной, авиационной и других отраслей промышленности.

Изопреновый каучук (СКИ, СКИ-3) $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ по-

лучают полимеризацией изопрена. Полимеризацию проводят в присутствии катализаторов (лития, литийорганических и других соединений) при 20–50°C в среде растворителя (*n*-гептан, *n*-гексан) или без него. Изопреновый синтетический каучук хотя аналогичен по составу натуральному, но резко отличается от него по свойствам. Это объясняется тем, что не удавалось получить при синтезе структуру, близкую структуре натурального каучука. В настоящее время получен СКИ, по структуре и свойствам подобный натуральному каучуку. Такой каучук имеет стереореглярное строение. Он может заменить натуральный каучук, так как по прочностным характеристикам равноценен ему, но уступает в эластичности. Его используют для изготовления резиновых изделий общего назначения.

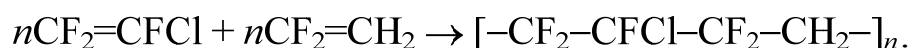
Хлоропреновый каучук (наирит, неопрен) $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CCl} \end{array} \right]_n$

получают полимеризацией хлоропрена $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ эмульсионным методом. Эмульгатором служит канифольное мыло и др., а инициатором – персульфат калия. В макромолекулах хлоропренового каучука содержится хлор, что повышает полярность полимера и улучшает ряд его свойств. Он обладает высокой устойчивостью к кислотам, щелочам, кислороду, маслам, бензину, озону. Наирит имеет более высокую плотность, чем углеводородные каучуки, меньшую морозостойкость и труднее подвергается обработке. Хлоропреновый каучук не горюч и обладает хорошей клейкостью. Он легко вулканизуется оксидами металлов (ZnO, HgO и др.), которые образуют химические связи между макромолекулами. На основе хлоропренового каучука получают высокопрочные резины с пределом прочности при растяжении 22,0–35,0 МПа и относительным удлинением при разрыве 800–1000%.

Хлоропреновый каучук обладает низкой термостойкостью, твердеет при хранении, теряя свои пластические свойства, а при нагревании отщепляет хлористый водород. Он применяется для наружной обкладки кабеля (вместо свинца), производства ремней, транспортерных лент, прокладок, защиты химической аппаратуры,

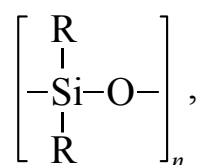
покрытия полов производственных помещений, которые должны не только обладать химической стойкостью, но и быть искробезопасными.

Фторкаучуки получают из фторпроизводных этилена: четырехфтористого этилена $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, трифторхлорэтилена $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, винилиденфторида $\text{CF}_2=\text{CH}_2$. Наибольшее применение находят каучуки, получаемые сополимеризацией трифторхлорэтилена с винилиденфторидом по схеме



Резина, получаемая на основе фторкаучуков, обладает теплоустойчивостью до 200°C , химической стойкостью (озон, HNO_3 и др.), газонепроницаемостью, высокими механическими свойствами. Однако фторкаучуки дороги и применяются только для производства ряда изделий, необходимых в ракетной, атомной энергетике и др. (шланги, уплотнители, футеровка баков, камер для топлива и др.). В промышленности выпускают каучук марки СКФ (синтетический каучук фторсодержащий).

Кремнийорганические (силоксановые) каучуки относятся к элементарноорганическим каучукам. Макромолекулы их содержат в основной цепи чередующиеся атомы кремния и кислорода. Получают силоксановые каучуки поликонденсацией циклических силоксанов или линейных силоксандиолов, в результате чего образуется полимер, имеющий линейное строение:



где R – метильные (CH_3-), этильные (C_2H_5-) или другие группы.

Силоксановый каучук выпускается марки СКТ (синтетический каучук теплостойкий). Он выдерживает длительное воздействие температур до 250°C и кратковременное – до 350°C , тогда как органические каучуки разлагаются до температуры 200°C . Силоксановые каучуки обладают высокими электроизоляционными свойствами, термо- и морозостойкостью, поэтому их применяют для изготовления жароупорных прокладок, уплотнителей, мембран, клапанов, деталей прожекторных установок, электроизоляции и других резиновых изделий, работающих при высоких

(+250°C) и низких (–75°C) температурах. Так как каучук физиологически безвреден, его применяют для изготовления ряда медицинских изделий. Силоксановые каучуки очень дороги, поэтому используются в основном для изготовления изделий специального назначения. В технике для получения резин кроме рассмотренных каучуков применяются этилен-пропиленовые, уретановые (СКУ), бутилкаучуки, полисульфидные, акриловые, хлорсульфоэтиленовые и другие каучуки.

Синтетические латексы и смолы. Синтетические латексы обычно содержат 20–35% каучука. Это коллоидные системы, содержащие частицы полимера диаметром 10^{-4} – 10^{-6} мм, устойчивые в воде благодаря присутствию эмульгатора. Синтетические латексы используются для пропитки шинного корда, многих технических изделий, пропитки и покрытия бумаги, в производстве и отделке искусственной кожи и т. п., а также для изготовления губчатых, формовых, тонкостенных и других резиновых изделий. Наибольшее применение находят бутадиеновые, хлоропреновые, бутадиен-нитрильные латексы. В настоящее время синтетические полимеры (полиизобутилен, полипропилен, поливинилхлорид, феноло-формальдегидные и др.) вводятся в качестве добавок к каучуку, в резиновые смеси и в пропиточные составы для улучшения приготовления и обработки резиновых смесей и повышения износоустойчивости, прочности резиновых изделий. Некоторые смолы (феноло-формальдегидные и др.) используются для вулканизации резиновых смесей на основе бутилкаучука и других каучуков.

Регенерат. Изношенные шины и различные резиновые изделия, отходы резинового производства перерабатывают в материал, называемый регенератом. Его получают при тепловой обработке измельченной резины в присутствии пластификаторов и других веществ, в процессе которой происходит частичная девулканизация – деструкция резины, и резина превращается в пластичную массу. Объем производства регенерата составляет 10–15% от всего производимого каучука. Регенерат в 3–5 раз дешевле каучука, поэтому его применение для получения резины снижает стоимость изделий. Введение регенерата в резиновую смесь облегчает обработку изделий, увеличивает химическую стойкость резин и сопротивление старению.

Ингредиенты резиновых смесей. В состав резины наряду с каучуком и регенератом входит ряд других веществ – **ингредиентов**.

Для перевода линейной или разветвленной структуры макромолекул каучука в пространственную в состав смеси вводят вулканизующие вещества, которые соединяют (сшивают) макромолекулы между собой в поперечном направлении. Этот процесс называется **вулканизацией**. К вулканизующим веществам относится сера (вводится 0,5–3,5% от массы каучука), оксиды и пероксиды металлов, органические пероксиды, некоторые синтетические смолы. Кроме того, для соединения линейных макромолекул каучука поперечными связями используют ядерное облучение, при этом в состав резиновой смеси не вводятся вулканизующие агенты. Для увеличения скорости вулканизации в состав смеси вводят **ускорители вулканизации** (полисульфиды, каптакс и др.), которые не только ускоряют процесс, но и повышают физико-механические свойства резины. Для повышения или замедления действия ускорителей в состав резиновой смеси вводят **активаторы** или же **замедлители** вулканизации.

Каучуки как в сыром, так и в вулканизованном виде имеют низкие механические свойства. Для увеличения прочности резиновых изделий в состав смеси вводят специальные вещества – **наполнители** (от 15 до 100 мас. ч. и более на 100 мас. ч. каучука). В качестве усиливающих наполнителей применяют технический углерод, оксиды кремния, титана, цинка, в качестве малоактивных наполнителей используют мел, коллоидную кремниевую кислоту (белая сажа) и др. В резиновые смеси, предназначенные для изготовления светлых и цветных изделий, вводятся **красители**. Для равномерного распределения ингредиентов в смеси и облегчения формования изделий в состав резиновой смеси вводят **пластификаторы (мягчители)**. Пластификаторы несколько снижают прочность резины, но повышают ее относительное удлинение. В качестве пластификаторов используются высшие жирные кислоты (например, стеариновая, нефтяные и каменноугольные смолы, вазелин, мазут, парафин и др.). Количество вводимых в смесь пластификаторов зависит от свойств компонентов, составляющих резиновую смесь, и колеблется от 5 до 8%.

Каучук и резина с течением времени, даже не находясь в эксплуатации, стареют, т. е. теряют свои свойства: они становятся ломкими, хрупкими и неэластичными. Это связано с деструкцией или структурированием (сшивкой) молекул каучука под действием кислорода воздуха. Для предотвращения или замедления

процесса старения в состав резиновой смеси вводят вещества, называемые **противостарителями**. К ним относятся ароматические фенолы, амины (фенил- α -нафтиламин) и др. Противостарители реагируют с кислородом воздуха с большей скоростью, чем каучук, и тем самым предохраняют каучук от окисления. Для упрочнения некоторых резиновых изделий в состав смеси вводят **неактивные наполнители** (мел, тальк, BaSO_4 и др.). **Неактивные наполнители** мало изменяют свойства резины, что отличает их от активных наполнителей. При получении губчатых резиновых изделий в смесь добавляют порообразователи, например карбонат аммония, который при нагревании разлагается с выделением газов.

5.7.2. Изготовление резиновых изделий

По назначению резины подразделяются на следующие группы:

- 1) резины общего назначения, эксплуатируемые при $-50\dots +150^\circ\text{C}$ (шины, обувь, ремни, амортизаторы и др.);
- 2) теплостойкие резины, применяемые при длительной работе при температуре выше 150°C (детали самолетов, машин, электродвигателей и т. п.);
- 3) морозостойкие резины, устойчивые при работе изделий в условиях Крайнего Севера, Антарктиды и на больших высотах;
- 4) химически стойкие резины, устойчивые к озону, кислороду, кислотам, щелочам, растворам солей и т. д.;
- 5) маслостойкие резины, устойчивые в бензине, керосине, нефти;
- 6) газонаполненные резины, применяемые как теплоизоляционный материал;
- 7) резины, стойкие к действию радиации и применяемые для изготовления деталей рентгеновских аппаратов и т. п.;
- 8) диэлектрические резины, используемые для изоляции кабеля и других целей.

Процесс производства резиновых изделий состоит из следующих стадий:

- 1) приготовление сырой резиновой смеси из ингредиентов;
- 2) изготовление или формование заготовок или изделий из сырой резиновой смеси;
- 3) вулканизация изделий и их отделка.

В состав резиновых смесей входит несколько компонентов – ингредиентов, число и количество которых зависит от условий

дальнейшей эксплуатации резиновых изделий. Например, шины, одинаковые по размерам и конструкции, предназначенные для работы в умеренных широтах, на Севере или в тропиках, готовятся из смесей различных рецептур. Поэтому состав смесей для получения различных резиновых изделий многообразен.

Приготовление резиновой смеси включает операции:

- 1) подготовка каучука и составляющих (развеска, дозировка, прорезинивание тканей и т. п.);
- 2) смешение компонентов между собой;
- 3) изготовление или формование.

Подготовка сырья необходима потому, что каучуки, поступающие на заводы, не обладают свойствами, необходимыми для их переработки. Некоторые каучуки пластичны (натрий бутадиеновый) и не требуют пластикации, жесткие же каучуки (НК, СКС-30 и др.) подвергаются пластикации действием тепла, токов высокой частоты или же механической пластикации – перетиранию полимера между валками вальцов или других устройств. Пластикация облегчает равномерное смешение каучука с ингредиентами и дальнейшую обработку сырой резины.

Смешение ингредиентов резиновой смеси осуществляется на вальцах, в резиносмесителях, червячных прессах. Вальцы состоят из двух полых горизонтальных валков, укрепленных в станине. Передний валок вращается медленнее, чем задний валок, следовательно, окружные скорости вращения валков различны. В материале, проходящем через зазор между валками, возникают деформации сдвига, что приводит к равномерному распределению составляющих в смеси.

Изготовление или формование промежуточных заготовок в виде пластин, деталей, трубок, фасонного профиля, прорезиненных тканей и т. п. осуществляется на червячных прессах (шприц-машина), каландрах. Каландры используют для получения гладких, профилированных листов или лент строго определенной толщины, обрезаживания тканей и их промазки. Изготовление трубок, шнуров, обкладка кабеля и металлических изделий осуществляются с применением червячных прессов. Сложные резиновые изделия получают не из сырой резиновой смеси – их собирают из предварительно заготовленных, раскроенных частей, которые затем соединяются между собой склеиванием или подпрессовкой.

Вулканизация – завершающий процесс производства всех изделий, получаемых из сырой резиновой смеси. При вулканизации происходит закрепление формы изделия. В процессе вулканизации макромолекулы каучука, имеющие линейное строение, в присутствии вулканизирующих добавок (сера и др.) связываются поперечными связями между собой, образуя пространственную (сетчатую) структуру, например:



В зависимости от количества вулканизирующего агента можно получить мягкую резину и твердую резину – эбонит. После вулканизации изделия из сырой резины почти полностью теряют свои пластические свойства и приобретают эластичность, прочность, износоустойчивость, стойкость к набуханию в растворителях, устойчивость к химическим реагентам и др. Подавляющее большинство резиновых изделий вулканизуется при 125–180°C в аппаратах, работающих под давлением 30–60 МПа в атмосфере горячего воздуха, насыщенного пара или перегретой воды; токами высокой частоты (без давления); γ -лучами (вулканизирующий агент не требуется). При обработке изделий под давлением наряду с их вулканизацией происходит профилирование наружной поверхности изделий и их прессование. Длительность вулканизации, температура, давление, охлаждение зависят от габаритов изделия, состава смеси, типа греющей среды, оборудования и других факторов. Время вулканизации при горячем способе сильно влияет на прочность резины. Поэтому необходимо стремиться подобрать режим вулканизации так, чтобы получать резины с высокими физико-механическими свойствами. В зависимости от сложности изделий и типа их конструкции вулканизацию проводят в прессах, автоклавах, котлах, барабанных вулканизаторах, камерах и т. п.

После вулканизации резиновые изделия подвергают различным отделочным операциям: удаление заусенцев, обточка, шлифовка, зачистка, окрашивание для защиты от старения (автомобильные шины), окрашивание лаком (галоши, детские мячи и др.) для улучшения их внешнего вида и т. п.

5.8. Лакокрасочные материалы

Машины и аппараты, строительные конструкции, лабораторные и бытовые приборы, разнообразные металлические изделия разрушаются в результате коррозии. Одним из самых простых и экономических методов защиты от коррозии является покрытие их лакокрасочными материалами. Лакокрасочные материалы не только служат средством защиты от коррозии, но широко используются для окраски бытовых предметов (мебель, холодильники и т. п.).

Сырьем для производства лакокрасочных материалов служат пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители и катализаторы (сиккатив).

Пленкообразующие вещества являются основой лакокрасочного покрытия. К ним относятся животные клеи, жидкое стекло, декстрин, казеин, растительные масла, природные и синтетические смолы, каучуки и др. Наибольшее применение среди пленкообразующих веществ находят синтетические смолы, эфиры целлюлозы, высыхающие масла. Для растворения пленкообразующих веществ применяются органические вещества – растворители: спирты, кетоны, бензин, ксилол, нитропарафины и др.

Пластификаторы (мягчители) в состав покрытия вводятся для повышения эластичности пленок (от 20 до 75% от массы пленкообразующего вещества). Чаще всего применяются касторовое масло, дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.

Для придания определенного цвета, повышения твердости покрытия, а иногда и для повышения термостойкости, механической прочности и водопроницаемости в состав лакокрасочных материалов вводятся **пигменты**. Это высокодисперсные, не растворимые в пленкообразующих веществах, воде и растворителях оксиды и соли поливалентных металлов или металлы в виде порошков. Красители готовятся с применением белых (литопон $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}_4$,

титановые и цинковые белила и др.), желтых (свинцовый, цинковый крон, охра и др.), синих, оранжевых, красных, черных и других пигментов. Для снижения стоимости лакокрасочного покрытия, а в некоторых случаях и для увеличения коррозионной стойкости и термостойкости пленок вводятся **наполнители**: тальк, слюда, каолин, асбестовая пыль и др. Для ускорения процесса высыхания масляных пленок в состав лакокрасочного покрытия вводят **сиккативы** (катализатор). К ним относятся соли жирных органических кислот марганца, кобальта и др.

Процесс нанесения покрытия складывается из следующих операций:

- 1) подготовка поверхности изделия (металла) к покрытию;
- 2) нанесение грунта, улучшающего сцепление лакокрасочного покрытия с металлом;
- 3) нанесение промежуточного слоя (выравнивание поверхности и выявление дефектов поверхности);
- 4) нанесение одного или нескольких слоев покрытия на поверхность изделия.

Лакокрасочные материалы наносятся на поверхность изделий при помощи вальцевания, кисти, распыления, окунания, обливания, электростатическим и электрофоретическим методами. После нанесения покрытия изделия подвергаются холодной или горячей сушке для образования пленки. При холодной сушке изделия выдерживаются на воздухе определенное время при обычной температуре. Горячую сушку осуществляют в сушилках нагретым воздухом, инфракрасными лучами, токами промышленной и повышенной частоты и др.

На основе лакокрасочных материалов готовят олифы, лаки, краски, эмали, грунты, шпаклевочные материалы.

Олифы – особо обработанные растительные масла, содержащие сиккативы.

Лаки – растворы пленкообразующих веществ (синтетические и природные смолы) в легколетучих органических растворителях.

При введении в состав олиф пигментов получают **масляные краски**, а при введении их в состав лаков – **эмалевые краски** или **эмали**.

Грунты – используют для создания прочного сцепления покрытия с защищаемой поверхностью и придания покрытию антикоррозионных свойств. Для выравнивания имеющихся на поверхности

изъянов (сварные швы, углубления, риски и пр.) поверхность за-
грунтовывается шпаклевкой.

Для получения лаков, красок, эмалей в настоящее время чаще всего применяются полимеризационные и поликонденсационные смолы. Покрытия на основе *поливинилхлорида, перхлорвиниловых смол и сополимеров хлористого винила* устойчивы к воде, слабым растворам кислот, щелочей, солей, газам (SO_2 , SO_3 , N_2O_3 , HCl и др.). На основе этих полимеров и сополимеров разработаны грунты, шпаклевки, эмали, лаки. Чаще всего применяются перхлорвиниловые смолы, получаемые хлорированием поливинилхлорида и содержащие 64–65% хлора. Они хорошо растворяются в некоторых органических растворителях (кетоны, ацетаты, ароматические углеводороды) при нормальной температуре. Для улучшения свойств пленок в состав лакокрасочных материалов вводят пластификаторы (фталаты, фосфаты и др.) для повышения эластичности и стабилизаторы, обеспечивающие повышенную светостойкость пленок.

Перхлорвиниловые лаки используются для приготовления красок, применяемых для окраски деталей самолетов, химической аппаратуры, машин и т. п.

Полиакриловые лаки готовят растворением полимеров и сополимеров эфиров акриловой или метакриловой кислот в кетонах, эфирах, ароматических углеводородах. Получаемые из них покрытия обладают хорошей адгезией к металлу, бесцветны, прозрачны, стойки на воздухе.

Полиуретановые лакокрасочные материалы получают при взаимодействии полиэфиров с диизоцианатами. Они могут взаимодействовать друг с другом при комнатной температуре и при нагревании. В качестве растворителей применяют циклогексанон, хлорированные углеводороды, нитропарафины и др. Полимеры используются для грунтов, шпаклевок, лаков и эмалей.

Грунты используются для защиты изделий из магниевых сплавов, а также в качестве подслоя перед окраской изделий полиуретановым лаком. Этот лак применяется для защиты от коррозии емкостей, хранилищ нефти и нефтепродуктов. Полиуретановые материалы используются для покрытия анодированных дюралевых поверхностей, изоляции проводов тонкого и толстого сечения, изделий, работающих в условиях тропического климата.

Эпоксидные лакокрасочные покрытия обладают высокой адгезией к металлам и другим материалам. Они устойчивы к щелочам, слабым кислотам и ко многим растворителям. Их получают из различного типа эпоксидных смол, отвердителей и других добавок. Для растворения смол используют кетоны, арены, простые эфиры и др. Эпоксидные покрытия применяются для окраски деревянных, металлических и бетонных поверхностей, а также для защиты химической аппаратуры, работающей в условиях высокой влажности и в среде растворителей.

Феноло-формальдегидные лакокрасочные продукты получают из резольных и новолачных смол; они растворимы в ацетоне, глицерине, спиртах. Широко применяются эмали и лаки на основе маслорастворимых фенольных смол (модифицированных канифолью или жирными кислотами), совмещающихся с растительными маслами и синтетическими смолами. Пленки на основе этих материалов обладают высокими пластическими свойствами. Их используют для защиты химической аппаратуры от коррозии, preservation деревянных частей самолетов от увлажнения и воздействия различных бактерий.

Кремнийорганические полимеры используют для получения жаростойких лаков и эмалей. Лакокрасочные покрытия на основе кремнийорганических соединений устойчивы к температурам от 250 до 300°C при длительном и до 500–800°C при кратковременном воздействии. Они эластичны, атмосферо-, водо-, масло- и бензостойки и обладают высокими диэлектрическими показателями, вместе с тем они имеют невысокую прочность и малую адгезию пленок к металлу. Для улучшения этих свойств в их состав вводят алкидные и другие смолы. Так, термостойкий лак ФГ-9 готовится из полифенилсилоксановой и алкидной смол. Из лака ФГ-9 (94%) и алюминиевой пудры (6%) получают эмаль 9, которая выдерживает нагрев при 500°C в течение 100 ч и более длительные нагревания при 400°C. Ее применяют для окрашивания автомобильных радиаторов, калориферов вентиляционных и сушильных установок, арматуры химических заводов и т. п., пропитки картона, бумаги, тканей для уменьшения воспламеняемости.

Алкидные, или полиэфирные, покрытия получают из глифталевых и пентафталевых смол. Наибольшее применение при изготовлении покрытий находят глифталевые смолы. Это объясняется тем, что на основе данных смол получают покрытия, пригодные

для самых разнообразных целей: окраски трамвайных и железнодорожных вагонов, автобусов, мотоциклов и т. п. Покрытия, получаемые на основе этих смол, обладают высокой адгезией к металлу. На основе алкидных смол готовят лаки для внешних и внутренних покрытий, грунты для покрытия изделий из черных и легких металлов и сплавов, эмали разнообразных цветов. Лаки и эмали используются для получения покрытий, твердеющих как при комнатной температуре, так и при нагревании (80–150°C).

Алкидные покрытия склонны к пожелтению при горячей сушке и во времени, они малостойки к щелочам и в условиях тропического климата. Уменьшить или устранить эти недостатки возможно, сочетая алкидные смолы с другими пленкообразователями, например с полиамидами.

Эфиروцеллюлозные покрытия получают при использовании пленкообразующих веществ эфиров целлюлозы. Эти покрытия отличаются от других блеском, твердостью, эластичностью, бензо- и маслостойкостью и атмосферостойкостью.

Наибольшее применение находят покрытия, получаемые на основе нитроцеллюлозы. Лаки и эмали на основе нитроцеллюлозы высыхают за несколько минут. Они широко используются для окраски легковых автомобилей, станков, деталей разнообразных приборов, мебели и т. п. Нитроэмали и нитролаки малостойки к воздействию тепла и ультрафиолетовых лучей, легко воспламеняются.

Покрытия на основе этилцеллюлозы (растворители: спирты, бензол, толуол и др.) обладают устойчивостью к щелочам, кислотам (кроме азотной), озону, светостойки, морозостойки, прочны, негорючи, выдерживают нагревание до 120°C. Их используют для покрытия не только разнообразных изделий и деталей, но и тканей, резины, бумаги.

Покрытия на основе ацетатов целлюлозы обладают незначительной горючестью, малым поглощением ультрафиолетовых лучей. Однако имеют слабую адгезию к металлам и сплавам и активно поглощают влагу. Смолы, используемые для их получения, труднорастворимы и плохо совмещаются с другими материалами, поэтому они мало применяются для изготовления лакокрасочных материалов.

Для изготовления изоляционных и авиационных лаков находит применение ацетобутират целлюлозы. Он хорошо растворяется

в ацетоне и других органических растворителях. Получаемые на его основе покрытия негорючи и водостойки.

Масляные покрытия могут использоваться в виде масляных красок, эмалей и лаков. Масляные лаки представляют собой растворы растительных масел, природных или синтетических смол в растворителях. В качестве растворителей используются легкие фракции нефтяных углеводородов, арены, нитроалканы и др. Для ускорения твердения в состав композиции вводятся катализаторы окисления масел (сиккативы). Масляные краски готовят из высыхающих или полувсыхающих масел – олиф. Их выпускают в виде густотертых паст. Масляные покрытия атмосферостойки, поэтому их используют для покрытия внутренних и наружных изделий. Но они медленно высыхают, имеют низкие механические свойства, особенно твердость, что делает их мало пригодными в тех случаях, когда требуется подвергнуть изделие шлифованию или полированию для придания ему блеска.



ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
2. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1984. – 352 с.
3. Технология калийных удобрений и солей / В. В. Печковский [и др.]; под общ. ред. В. В. Печковского. – Минск: Вышэйшая школа, 1978. – 304 с.
4. Непенин, Н. Н. Технология целлюлозы: в 3 т. / Н. Н. Непенин. – М.: Лесная промышленность, 1976. – Т. 1: Производство сульфитной целлюлозы. – 624 с.; 1990. – Т. 2: Производство сульфатной целлюлозы. – 600 с.
5. Холькин, Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 496 с.
6. Выродов, В. Н. Технология лесохимических производств / В. Н. Выродов, М. И. Кислицын, А. И. Глухарева. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 352 с.
7. Технология древесноволокнистых плит / С. П. Ребрин [и др.]; под общ. ред. С. П. Ребрина. – М.: Лесная промышленность, 1971. – 279 с.
8. Ягодин, В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / В. И. Ягодин. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 224 с.
9. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев, Л. А. Серафимов. – М.: Химия, 1992. – 356 с.
10. Бортников, В. Г. Основы технологии переработки пластических масс / В. Г. Бортников. – Л.: Химия, 1983. – 359 с.
11. Швецов, Г. А. Технология переработки пластических масс / Г. А. Швецов, Д. У. Алимова, М. Д. Барышникова; под. ред. Г. А. Швецова. – М.: Химия, 1988. – 512 с.

Дополнительная

12. Позин, М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ / М. Е. Позин, Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1977. – 496 с.

13. Мухленов, И. П. Химико-технологические расчеты / И. П. Мухленов. – М.: Химия, 1986. – 304 с.

14. Соловьева, Т. В. Технология древесной массы / Т. В. Соловьева. – Минск: БГТУ, 1999. – 108 с.

15. Левин, Э. Д. Переработка древесной зелени / Э. Д. Левин, С. М. Репях. – М.: Лесная промышленность, 1984. – 118 с.

16. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1998. – 840 с.

17. Кучерявая, С. К. Пластические массы / С. К. Кучерявая. – М.: УП «Технопринт», 2003. – 408 с.

18. Роговин, З. А. Основы химии и технологии химических волокон: в 2 т. / З. А. Роговин. – М.: Л.: Химия, 1965. – Т. 2: Производство синтетических волокон. – 291 с.



ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Глава 1. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВ	4
1.1. Основные закономерности химико-технологических процессов	4
1.1.1. Скорость химико-технологических процессов	6
1.1.2. Основные уравнения скорости процесса	9
1.2. Принципы организации технологических процессов	12
Глава 2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	19
2.1. Классификация минеральных удобрений	19
2.2. Свойства минеральных удобрений	22
2.3. Производство фосфорных удобрений	23
2.3.1. Фосфатное сырье	23
2.3.2. Производство суперфосфата	24
2.3.3. Производство фосфорной кислоты	27
2.3.4. Производство двойного суперфосфата	29
2.4. Производство комплексных удобрений	31
2.5. Производство азотных удобрений	35
2.5.1. Производство аммиака и азотной кислоты	36
2.5.2. Производство аммонийной селитры	37
2.5.3. Производство карбамида	39
2.6. Производство хлористого калия	43
2.6.1. Получение хлористого калия методом флотации	44
2.6.2. Галургический способ производства хлористого калия	48

Глава 3. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ	52
3.1. Основные направления химической переработки древесины	52
3.2. Характеристика древесного сырья для химической переработки	56
3.2.1. Характеристика отходов лесозаготовок и деревообработки	56
3.2.2. Физико-химические свойства древесины	57
3.2.3. Химический состав древесины, общая характеристика основных компонентов	59
3.2.4. Подготовка древесного сырья для химической переработки	61
3.3. Технология целлюлозно-бумажных производств	64
3.3.1. Характеристика сульфитных и сульфатных способов получения целлюлозы. Общая принципиальная схема производства целлюлозы	64
3.3.2. Производство сульфитной целлюлозы	65
3.3.3. Способы сульфитных варок	67
3.3.4. Побочные продукты сульфит-целлюлозного производства и способы их переработки	68
3.3.5. Производство сульфатной целлюлозы	69
3.3.6. Регенерация черного щелока	70
3.3.7. Получение и использование сульфатного лигнина	70
3.3.8. Производство древесной массы	71
3.4. Технология гидролизных и микробиологических производств	74
3.4.1. Сущность процесса гидролиза древесины. Основные стадии процесса	75
3.4.2. Подготовка гидролизата к биохимической переработке. Биохимическая переработка гидролизного сусла	76
3.4.3. Гидролизный лигнин и основные направления его использования	77
3.5. Технология древесных плит и пластиков	77
3.5.1. Основные виды древесных плит, их свойства и области применения	77
3.5.2. Производство древесностружечных плит. Основные технологические операции	79

3.5.3. Производство древесно-волокнистых плит	80
3.6. Технология лесохимических производств	81
3.6.1. Термическое разложение древесины	82
3.6.2. Газификация древесины (энергохимическая переработка древесины)	83
3.6.3. Канифольно-скипидарное производство	84
3.6.4. Методы безотходной переработки древесной зелени	86
Глава 4. ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	90
4.1. Технология крупнотоннажных производств органических продуктов	90
4.1.1. Продукты и сырье промышленности основного органического синтеза	90
4.1.2. Сырье для промышленности органического синтеза	91
4.2. Переработка жидкого топлива	109
Глава 5. СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ	127
5.1. Методы синтеза высокомолекулярных соединений ...	133
5.2. Технология пластических масс	140
5.3. Пластические массы на основе полимеризационных смола	142
5.4. Пластические массы на основе поликонденсационных смол и продуктов ступенчатой полимеризации	149
5.5. Получение изделий из пластмасс	158
5.6. Производство синтетических волокон	161
5.6.1. Методы получения синтетических волокон	162
5.6.2. Синтетические волокна	163
5.7. Технология производства эластомеров и изделий из них	166
5.7.1. Сырье для производства эластомеров	167
5.7.2. Изготовление резиновых изделий	176
5.8. Лакокрасочные материалы	179
ЛИТЕРАТУРА	185

Учебное издание

**Долинская Раиса Моисеевна
Жолнерович Наталья Викторовна
Шатило Виктория Ивановна**

ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 08.11.2013. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 11,0. Уч.-изд. л. 11,4.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.

